

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
28 de Diciembre de 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 00/78677 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C01B 39/48,
39/20, 39/44, 39/26, B01J 29/04

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00217

(22) Fecha de presentación internacional:
15 de Junio de 2000 (15.06.2000)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 9901403 17 de Junio de 1999 (17.06.1999) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006
Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VA-
LENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-460022 Valencia
(ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CORMA
CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo superior de investigaciones Científicas,
Universidad Politécnica de Valencia, Naranjos, E-46022
Valencia (ES). PEÑA LOPEZ, María Lourdes [ES/ES];

Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tec-
nología Química, Consejo Superior de Investigaciones
Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). REY
GARCÍA, Fernando [ES/ES]; Universidad Politécnica
de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Su-
perior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022
Valencia (ES). VALENCIA VALENCIA, Susana
[ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de
Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones
Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Su-
perior de Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006
Madrid (ES).

(81) Estados designados (nacional): JP, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Publicada:

— Con informe de búsqueda internacional.

— Antes de la expiración del plazo para modificar las reivin-
dicaciones y para ser republicada si se reciben modifica-
ciones.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: SYNTHESIS OF ZEOLITES

(54) Título: SINTESIS DE ZEOLITAS

WO 00/78677 A1

(57) Abstract: Disclosed is a general process which, through the use of surfactants, enables to reduce the time durations for the synthesis of crystalline microporous silica-based materials having channels and of which the pore opening is formed of 10 or 12 silica tetrahedra. This process is based on the addition of a surfactant which may be cationic, anionic or neutral to the reaction mixture where the zeolite is formed. Additionally, this new synthesis process increases the performances of the reactive used in the synthesis of zeolite and the stability of the materials obtained, thereby controlling the crystal size. In cases wherein there is some competition in the growth of various microporous materials, it is possible, thorough an appropriate surfactant selection to favor one phase with respect to another phase which is competing with the former.

(57) Resumen: En la presente invención se describe un procedimiento general que, mediante el empleo de tensioactivos, permite acortar los tiempos de síntesis de materiales microporosos cristalinos basados en sílice con canales cuya apertura de poro está formada por 10 ó 12 tetraedros de sílice. Este procedimiento se basa en la adición a la mezcla de reacción en la cual se forma la zeolita, de un tensioactivo que puede ser catiónico, aniónico o neutro. Además este nuevo método de síntesis aumenta el rendimiento de los reactivos empleados en la síntesis de zeolitas y la estabilidad de los materiales formados, permitiendo controlar el tamaño de cristal. Y en los casos en que existe competencia de crecimiento de distintos materiales microporosos, es posible mediante una adecuada selección del surfactante, favorecer la aparición de una fase respecto de la que compite con ella.

Título:

Síntesis de zeolitas.

Campo de la Técnica:

5 Preparación de materiales zeolíticos de interés catalítico.

Antecedentes:

La cristalización de zeolitas y zeotipos es un proceso en el cual están involucrados un enorme número de variables, que pueden afectar no sólo a la estructura cristalina 10 obtenida, sino también a las propiedades del material obtenido. Los parámetros que controlan la síntesis de este tipo de materiales distan de ser comprendidos en su totalidad, y en general, se recurre a procedimientos puramente empíricos en la obtención de nuevas estructuras o a la modificación de las propiedades de las ya existentes. Esto puede entenderse teniendo en cuenta la enorme complejidad de los 15 sistemas químicos involucrados en los geles de síntesis de zeolitas y zeotipos.

En general, las zeolitas cristalizan en condiciones hidrotermales, es decir, en presencia de agua a temperaturas comprendidas entre 50 y 400°C. El agua actúa como medio de transporte de las especies que dan lugar al sólido microporoso, así como favoreciendo la hidrólisis de los enlaces T-O-T de los precursores zeolíticos y la 20 formación de otros y, finalmente, rellena los espacios vacíos del material.

Generalmente, se diferencian tres etapas durante la cristalización de zeolitas que se solapan en el tiempo, la nucleación, crecimiento y periodo de decaimiento. Además, puede incluirse una etapa inicial de reorganización del gel de síntesis durante el calentamiento inicial.

25 La nucleación es la etapa en la cual se forman núcleos de cristalización de zeolitas viables, es decir que han superado un tamaño crítico. Estos núcleos pueden describirse como pequeñas agrupaciones cristalinas, generalmente no detectables mediante difracción de Rayos X, y que pueden crecer espontáneamente, mientras que agrupaciones más pequeñas son inestables en el medio de síntesis y se disuelven antes 30 de crecer.

La teoría más aceptada es que los núcleos de cristalización de zeolitas se forman en la interfase entre la disolución y el sólido amorfo que se forma durante la etapa de reorganización del gel, existiendo transporte de nutrientes de la disolución hacia el cristal que se forma. No obstante, existen algunas evidencias que podrían indicar que 5 existe nucleación espontánea en la disolución, así como que en algunos casos podría ocurrir una transformación directa del gel en zeolita.

La etapa de crecimiento se inicia antes de finalizar la nucleación, es decir, existirá un periodo en el cual la nucleación y el crecimiento compiten por la incorporación de nutrientes. Esto hace que la curva de nucleación presente un máximo.

10 La distribución de tamaño de cristal de zeolita y el tamaño promedio de los mismos dependerá de la competencia entre la velocidad de nucleación y de crecimiento. La distribución final será tanto más estrecha cuanto mayor sea la velocidad de nucleación y cuánto mayor sea el número de núcleos que se formen, menor será el tamaño de cristal.

15 La etapa de decaimiento ocurre cuando la concentración de reactivos en disolución no es lo suficientemente alta para continuar con el proceso de cristalización. El perfil de la curva de cristalización tiene una forma sigmoidal como consecuencia del solapamiento de todos los procesos involucrados en la síntesis de zeolitas.

Como se ha comentado anteriormente, la síntesis de zeolitas y zeotipos generalmente se realiza en medio acuoso en condiciones hidrotermales. Además de las 20 fuentes de silicio (o fósforo y aluminio), cationes alcalinos, cationes orgánicos, se emplean aniones hidróxido o fluoruro como agentes mineralizantes, es decir, como agentes movilizadores del silicio (o fósforo y aluminio). En el caso de síntesis en las que el agente mineralizante son grupos hidróxido, el pH suele ser generalmente superior a 10 en síntesis de zeolitas, puesto que en estas condiciones se alcanza una suficiente 25 solubilidad de las especies de silicio que conformarán la zeolita. En el caso de aluminofosfatos microporosos, el pH de trabajo puede ser muy inferior, y cercano a la neutralidad e incluso ligeramente ácido.

Cuando se emplea medio fluoruro para la síntesis de zeolitas, el pH suele ser cercano a 7, ya que los fluorosilicatos son mucho más solubles a pH bajos que los 30 silicatos, por lo que se obtiene una movilidad de las especies de silicio suficiente para formar la zeolita a menores pH que en el caso de síntesis en medio OH⁻. El empleo de medio fluoruro en la síntesis de zeolitas da lugar a la formación de materiales zeolíticos

de gran tamaño de cristal y con un número de defectos muy pequeño, lo que les confiere un marcado carácter hidrofóbico, mientras que síntesis en medio básico dan lugar, generalmente, a zeolitas de menor tamaño de cristal y con un elevado número de defectos y, por tanto, con carácter hidrofilico.

5 En algunos casos la formación del material zeolítico necesita de tiempos de cristalización muy largos, lo que supone un coste importante en la producción de las mismas. Existen varias posibilidades para acortar dichos tiempos, como por ejemplo el empleo de cationes orgánicos en la síntesis de zeolitas. Este hecho se ha visto en la síntesis de zeolita ZSM-5, cuya síntesis se ve acortada cuando se introducen cationes
10 tetrapropilamonio en la composición del gel de síntesis. El uso de cationes orgánicos ha sido ampliamente estudiado en la síntesis de nuevas zeolitas, ya que éstos pueden presentar un efecto director de la estructura, que no sólo acelera el proceso de formación de las estructuras zeolíticas, sino que en algunos casos conduce a la formación de nuevas estructuras microporosas. Sin embargo, en general los cationes
15 tetraalquilamonio empleados en la síntesis de zeolitas son caros, y supone un coste importante del precio final del catalizador.

Otro método para acelerar la cristalización de zeolitas es la incorporación de microcristales de zeolita al gel de síntesis, que actúan como núcleos de cristalización en el proceso de formación de la zeolita.

20 Finalmente, aumentando la temperatura de cristalización o disminuyendo la cantidad de agua del gel se aumenta la velocidad de cristalización de las zeolitas. Sin embargo, ambos parámetros pueden influir en la fase zeolítica que cristalice, y en general se observa que al aumentar la temperatura o la concentración de reactivos se favorecen la formación de fases más densas

25 Por último, cabe destacar que la entalpía de formación de cuarzo con respecto a la de la mayor parte de las zeolitas es muy escasa, lo que sugiere que a las temperaturas de cristalización a las que se trabaja, la formación de zeolitas está condicionada por la cinética del proceso, más que por factores puramente termodinámicos. Esto hace posible hablar de control cinético en la formación de zeolitas, por lo que cabe esperar que
30 modificando la velocidad de reacción de un sistema, se favorezca la aparición de una estructura respecto de otra.

Breve descripción de la invención.

En la presente invención se reivindica un nuevo método de preparación de zeolitas, que permite reducir los tiempos de cristalización de las mismas, caracterizado por la incorporación de un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de reacción en la cual cristaliza la zeolita.

El método consiste en el calentamiento a 50 – 250°C de una mezcla reactiva que contiene una fuente de al menos un elemento tetravalente T(IV), opcionalmente una fuente de un elemento trivalente T(III), al menos un catión orgánico o inorgánico, una fuente de iones OH⁻ o F⁻ y agua durante tiempos comprendidos entre 5 horas y 180 días.

10 El surfactante se introduce en el gel de síntesis desde el inicio de la síntesis, pero también puede ser incorporado a la mezcla reactiva durante la etapa de nucleación de la zeolita, estando el momento en el cual se incorpora el surfactante comprendido entre 0 y 140 días. El surfactante puede ser catiónico, aniónico o neutro. La adición del tensioactivo reduce los tiempos de cristalización de zeolitas, fundamentalmente durante 15 la etapa de nucleación. Además en las síntesis llevadas a cabo en presencia de surfactante se observa que el rendimiento en la incorporación de T(IV), y opcionalmente T(III), aumenta respecto de las síntesis convencionales en ausencia de tensioactivos. Por último se ha demostrado que este método puede ser empleado para aumentar la pureza de una fase zeolítica en el caso de crecimiento simultáneo de más de 20 una fase mediante la adecuada elección del surfactante, ya que, si bien el aumento de la velocidad de cristalización de zeolitas en presencia de surfactantes es un hecho general, este aumento no es idéntico para distintas estructuras, lo que permite ejercer un control cinético del crecimiento de zeolitas en caso de competencia entre distintas fases.

Descripción detallada de la invención.

La presente invención se refiere a un nuevo método de síntesis de zeolitas de poro formado por canales con aperturas de 9 o más tetraedros de sílice que permite acortar los tiempos de cristalización mediante el empleo de surfactantes catiónicos, aniónicos o neutros. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $R_1R_2R_3R_4Q^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que 5 pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ ó $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)Q_nR_1R_2R_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1-R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1-R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de 10 ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos pueden emplearse en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son el cetiltrimetilamonio, el dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, 15 cetiltrimetilfosfonio, etc.

El surfactante puede ser también un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes 20 dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También pueden actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula $nR-EO$ que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aryl-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. 25

También pueden emplearse como surfactantes los ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholos de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o 30

polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaoxietileno, fosfatildaurildietanolamina, diglicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa.

El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responde a la fórmula 5 RQ⁻ donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina.

Los materiales preparados de esta manera se caracterizan por ser obtenidos en 10 tiempos de cristalización mucho más cortos que en síntesis convencionales en ausencia de surfactantes.

El método de preparación se basa en el calentamiento en condiciones hidrotermales a temperaturas comprendidas entre 50 y 250°C de una mezcla reactiva que contiene una fuente de silicio, como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, sílice 15 amorfa, silice coloidad, gel de sílice, tetraalquilortosilicato o silicato sódico, opcionalmente una fuente de aluminio, como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, oxihidróxidos de aluminio, alcóxidos de aluminio, aluminio metálico o cualquier sal inorgánica de aluminio, u otro elemento trivalente como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, Fe, Ga, B, Cr, etc., opcionalmente la mezcla reactiva podría contener una 20 fuente de Ti, como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, haluros de titanio, alcóxidos de titanio, diclorotitanoceno o complejos de titanio en los que el átomo de titanio está coordinado por un grupo dionato como acetilacetonato, hexafluorotitanato amónico o sódico y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio en su composición, u otro elemento tetravalente como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, Ge, Zr, V o Sn. 25 Opcionalmente, se incorpora al gel de síntesis un agente director de la estructura, que se caracteriza por tratarse de un cation orgánico o una amina, preferiblemente aminas terciarias, alquilamonios cuaternarios o compuestos organometálicos. Además se puede adicionar un fuente de grupos hidróxido como por ejemplo, sin ser por ello limitante, hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos o hidróxidos de cationes orgánicos 30 alquilamonio, o bien una fuente de iones fluoruro como por ejemplo, sin ser por ello limitante, fluoruros de metales alcalinos o fluoruros de cationes alquilamonios y agua. Finalmente, se adiciona el surfactante al medio de reacción donde tiene lugar el

crecimiento de la zeolita. La adición del surfactante se realiza preferentemente durante la etapa de nucleación o en la de organización del gel de síntesis.

A diferencia de otros métodos de síntesis de zeolitas, el método reivindicado en esta invención permite obtener materiales zeolíticos con tamaños de cristal controlados, 5 más estables a tratamientos térmicos o a tratamientos a alta temperatura en presencia de vapor de agua.

El método de síntesis reivindicado permite acortar los tiempos de cristalización de zeolitas, además aumenta el rendimiento de los reactivos empleados en la síntesis de zeolitas y permite la obtención de zeolitas con una mayor concentración de centros 10 activos, como por ejemplo, sin ser por ello limitante, permite obtener zeolitas de menor relación Si/Al, es decir con un mayor contenido en aluminio, y por tanto con una mayor número de centros ácidos activos en diversas reacciones de interés industrial.

Algunas de las aplicaciones de los materiales zeolíticos obtenidos según este nuevo método de síntesis, y que se reivindican en la presente invención son:

- 15 - Empleo de estos materiales en reacciones de craqueo catalítico de gasoil.
- Empleo de estos materiales en reacciones de isomerización de alkanos ligeros.
- Empleo de estos materiales en reacciones de alquilación de olefinas y compuestos aromáticos con parafinas y alcoholes.
- Empleo de estos materiales en reacciones de hidrocraqueo e hidrocraqueo suave.
- 20 - Empleo de estos materiales en reacciones de hidroparafinado e isoparafinado.
- Empleo de estos materiales como catalizadores selectivos en reacciones de oxidación selectiva de alkanos a alcoholes o cetonas, alquenos a epóxidos o dioles, o compuestos aromáticos a compuestos hidroxilados con peróxidos orgánicos o inorgánicos.
- 25 - Empleo de estos materiales como catalizadores selectivos en reacciones de oxidación de sulfuros orgánicos a sulfóxidos y sulfonas en presencia de peróxidos orgánicos o inorgánicos.
- Empleo de estos materiales como catalizadores selectivos en reacciones de amoximación de cetonas.
- 30 - Empleo de estos materiales como catalizadores selectivos en reacciones de reducción de cetonas con alcoholes.

Ejemplos**Ejemplo 1:**

En este ejemplo se prepara una zeolita tipo MCM-22 con relación Si/Al = 50 en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio empleando como agente director de estructura hexametilenimina y en presencia de OH⁻ (medio básico) como agente mineralizante. Se compara con un experimento análogo en ausencia de bromuro de cetiltrimetilamonio.

0.0906 g de aluminato sódico y 0.3096 g de NaOH se disuelven en 40.4682 g de agua. Sobre esta disolución se adicionan 2.48 g de hexametilenimina continuándose la agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se adicionan 3.25 g de sílice coloidal manteniéndose la agitación durante 30 minutos antes de introducir el gel resultante en autoclaves que se calientan a 135°C mientras se agitan a una velocidad de 60 r.p.m. Tras cinco días de calentamiento se adicionan 2.37 g de bromuro de cetiltrimetilamonio. La mezcla resultante se agita y se introduce nuevamente en autoclaves a 135°C y agitación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se enfriá la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, y se recupera un sólido por filtración, exhaustivo lavado con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas. El sólido resultante presenta un diagrama de Rayos X mostrado en la figura 1a que es característico del precursor laminar de la estructura MCM-22. Un experimento de control en el que no se introduce surfactante da lugar a la formación de un sólido prácticamente amorfo después de 6 días de cristalización (figura 1b).

Ejemplo 2:

En este ejemplo se prepara una zeolita tipo ferrierita de relación aproximadamente 25 en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio empleando como agente director de estructura la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y en presencia de aniones F⁻ (pH próximo a neutro) como agente mineralizante. Se compara con un experimento análogo en ausencia de bromuro de cetiltrimetilamonio.

1.38 g de pseudobohemita (Alúmina Catapal) se dispersan en 9.72 g de agua destilada, añadiéndose posteriormente y en el siguiente orden: una disolución de 5.55 g NH₄F en 6.95 g de agua, una disolución acuosa de HF del 46.9 % en peso. La mezcla se agita durante 15 minutos, adicionándose a continuación 15.65 g de 4-amino-2,2,6,6-

tetrametilpiperidina y 6 g de sílice (Aerosil 200). La mezcla resultante se agita hasta completa homogeneización durante 90 minutos. Transcurrido este tiempo, el gel de síntesis se introduce en autoclaves a 135 °C con agitación constante a 60 r.p.m. durante 3 días. A este gel se le adiciona 4.37 g de bromuro de cetiltrimetilamonio. El gel 5 resultante se introduce nuevamente en autoclaves a 135 °C con agitación constante a 60 r.p.m. durante 24 horas. Se recupera un sólido por filtración, exhaustivo lavado con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas. Este sólido presenta un diagrama de Rayos X mostrado en la figura 2a que es característico del precursor laminar de una estructura tipo ferrierita. Un experimento de control en el que no se introduce 10 surfactante da lugar a la formación de un sólido amorfo después de 4 días de cristalización (figura 2b), siendo necesarios 10 días de calentamiento del gel de síntesis para que se forme ferrierita con una cristalinidad similar en ausencia de surfactante (figura 2c).

Ejemplo 3:

15 En este ejemplo se ilustra la formación de una zeolita denominada Nu-1 que se prepara en medio básico (OH^- como agente mineralizante) y en presencia de hidróxido de tetrametilamonio como agente director de la estructura. En este ejemplo se muestra además cómo la presencia de surfactante en el medio de cristalización permite favorecer la obtención de una fase pura evitando la competencia de la sodalita que generalmente 20 aparece como impureza en síntesis convencionales en ausencia de surfactantes.

0.62 g de pseudobohemita (Alúmina Catapal) se dispersan en una disolución de 21.87 g de hidróxido de tetrametilamonio en 55.43 g de agua. Esta dispersión se agita durante 1 hora, adiconándose 6 g de sílice (Aerosil 200) manteniéndose la agitación durante una hora más. El gel resultante se introduce en autoclaves a 175 °C durante 24 horas.

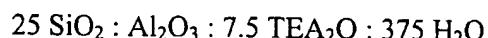
25 Transcurrido este tiempo se adiciona al gel de síntesis 4.37 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, prolongándose la cristalización durante 4 días. Se recupera un sólido por filtración, exhaustivo lavado con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas. Este sólido presenta un diagrama de Rayos X mostrado en la figura 3a que es característico de una estructura tipo Nu-1. Un experimento de control en el que no se 30 introduce surfactante da lugar a la formación de un sólido amorfo después de 5 días de cristalización (figura 3b), siendo necesarios 7 días de calentamiento del gel de síntesis

para que se forme Nu-1 figura 3c), sin embargo en este caso se observa que además se forman cantidades importantes de impurezas de sodalita.

Ejemplo 4:

En este ejemplo se ilustra el efecto de la presencia de surfactantes catiónicos 5 durante la síntesis de zeolita Beta conteniendo aluminio en su composición para una relación Si/Al = 12.5. En este caso se emplea un medio de síntesis básico e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de la estructura y fuente de aniones hidróxido y bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante.

A una disolución acuosa que contiene 37.84 g de TEAOH (35 % en peso) y 10 39.19 g de agua, se adicionan 22.2 g de silice amorfa (Aerosil 200). El gel resultante se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación se añade una disolución obtenida por reacción de 0.80 g de aluminio metálico en 55.56 g de TEAOH (35% en peso). Siendo la relación molar final del gel de síntesis:



15 La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. El gel se introduce en autoclaves a 140 °C con agitación constante a 60 r.p.m. durante 3 días. Transcurrido este tiempo se adiciona al gel de síntesis 16.14 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) para dar la siguiente composición molar del gel de síntesis:



La cristalización se prolonga durante 1 día. Se recupera un sólido por filtración, exhaustivo lavado con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas. Este sólido 25 presenta un diagrama de Rayos X mostrado en la figura 4a que es característico de una estructura tipo beta con una cristalinidad del 94% referida a un patrón comercial de zeolita Beta. Un experimento de control en el que no se introduce surfactante da lugar a la formación de un sólido amorfó después de 4 días de cristalización (figura 4b), siendo necesarios 7 días de calentamiento del gel de síntesis para que se forme zeolita Beta de similar cristalinidad (figura 4c).

La zeolita Beta obtenida en presencia de surfactantes presenta un tamaño de 30 cristal medido por Microscopía Electrónica de Barrido de aproximadamente 100 nm, mientras que la muestra obtenida en ausencia de surfactante muestra un tamaño de cristal de 20 nm determinado por Microscopía electrónica de Transmisión.

Ejemplo 5.

En este ejemplo se describe la síntesis de zeolita Beta de relación Si/Al = 12.5 empleando un método de síntesis similar al descrito en el ejemplo 4, pero la cristalización se llevó a cabo sin agitación. En este caso, se obtuvo zeolita Beta con cristalinidad del 95% (figura 5a) tras cuatro días de calentamiento (3 días sin surfactante + 1 día con surfactante). Un experimento comparativo en ausencia de surfactante muestra que se obtiene un sólido amorfó en estas condiciones a 4 días de calentamiento (figura 5b), siendo necesarios 12 días de para que se obtenga un material de similar cristalinidad al formado en presencia de surfactante (figura 5c).

10

Ejemplo 6.

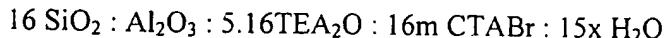
En este ejemplo se estudia el efecto de la presencia de surfactante durante la síntesis de zeolitas Beta de diferente relación Si/Al. El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo 4, pero se modificaron las cantidades de aluminio y TEAOH para obtener las composiciones molares siguientes:



siendo los valores de x empleados 12, 14, 16, 20, 25. Las curvas de cristalización de los distintos experimentos se muestran en la figura 6a. Se realizaron experimentos de control en los que no se adicionó surfactante, siendo las curvas de cristalización mostradas en la figura 6b. En todos los casos se observó un importante aumento de la velocidad de cristalización en los geles que contienen surfactante, siendo el aumento tanto mayor cuanto menor es la relación Si/Al en el gel de síntesis.

Ejemplo 7.

En este ejemplo se estudió el efecto de la concentración de surfactante en la síntesis de zeolita Beta de relación Si/Al = 8. El procedimiento experimental es similar al descrito en el ejemplo 5, pero se varió la cantidad de surfactante adicionado a los tres días de cristalización. La composición molar de los geles empleados fue:

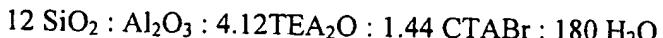


donde m tomó los valores 0, 0.03, 0.06 y 0.12. Las curvas de cristalización de los distintos experimentos se muestran en la figura 7. Se observa que la velocidad de cristalización disminuye al disminuir la concentración de tensioactivo en el gel de

síntesis, siendo, no obstante, apreciable el efecto acelerador de la cristalización incluso con relaciones CTABr/Si tan bajas como 0.03.

Ejemplo 8.

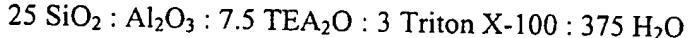
En este ejemplo se estudia el efecto del tiempo al cual se adiciona el surfactante 5 durante la cristalización de zeolita Beta con relación Si/Al=6. La composición molar del gel empleado para este estudio fue:



El surfactante se adicionó a 3 y 17 días de cristalización. Siendo el procedimiento de síntesis similar al descrito en el ejemplo 5. Las curvas de crecimiento 10 de zeolita Beta se muestran en la figura 8. En un experimento de control en el que no se adicionó surfactante se obtuvo un sólido amorfo después de 80 días de calentamiento del gel.

Ejemplo 9.

En este ejemplo se estudia el efecto de la presencia de un surfactante neutro 15 durante la cristalización de una zeolita beta de relación Si/Al = 12.5. El método de síntesis es similar al descrito en el ejemplo 5, pero se emplea Triton X-100 como surfactante en vez de CTABr. El Triton X-100 es la marca comercial del surfactante polimérico polioxoetilen(10) isoctilfenileter y cuya formula responde a 4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)_nOH de peso molecular promedio 646 g/mol (calculado para n 20 = 10). La composición molar del gel empleado en este estudio fue:



El surfactante se adicionó a los tres días de calentamiento en estático del gel a 140°C. La cristalización se prolongó durante cuatro días más y se recuperó un sólido que presenta un diagrama de difracción característico de una zeolita beta con una 25 cristalinidad del 85% como se muestra en la figura 9a. Un experimento de control al cual no se le adiciona surfactante durante la cristalización da lugar a un sólido amorfo tras siete días de calentamiento del gel en iguales condiciones (figura 9b).

Ejemplo 10.

En este ejemplo se estudia el efecto de la presencia de un surfactante aniónico 30 durante la cristalización de una zeolita beta de relación Si/Al = 12.5. El método de síntesis es similar al descrito en el ejemplo 5, pero se emplea ácido laúrico (Lau) como

surfactante en vez de CTABr. El ácido responde la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ de peso molecular 200.32 g/mol. La composición molar del gel empleado en este estudio fue:

25 SiO_2 : Al_2O_3 : 7.5 TEA₂O : 3 Lau : 375 H₂O

El surfactante se adicionó a los tres días de calentamiento en estático del gel a 5 140°C. La cristalización se prolongó durante cuatro días más y se recuperó un sólido que presenta un diagrama de difracción característico de una zeolita beta con una cristalinidad del 107 % como se muestra en la figura 10a. Un experimento de control al cual no se le adiciona surfactante durante la cristalización da lugar a un sólido amorfio tras siete días de calentamiento del gel en iguales condiciones (figura 10b).

10 **Ejemplo 11:**

En este ejemplo se prepara una zeolita Beta conteniendo Ti en su composición, de relación Si/Ti = 25 en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio empleando como agente director de la estructura el catión tetraetilamonio y en presencia de aniones F⁻ (medio próximo a neutro) como agente mineralizante, además se adicionó H₂O₂ al gel 15 para favorecer la incorporación del Ti a la estructura silícea. Se compara con un experimento análogo en ausencia de surfactante.

40 g de tetraetilortosilicato se hidrolizan en una disolución que contiene 45.40 g de TEAOH (35 % en peso) y 6.40 g de H₂O₂ (35 % en peso). Esta disolución se agita a 25°C durante 2 horas, formándose un gel fluido al cual se le adiciona 1.75 g de tetraetilortotitanato, dejándose la mezcla de reacción a 25°C con agitación constante hasta completa evaporación del etanol formado durante la hidrólisis del tetraetilortosilicato y tetraetilortotitanato. Al gel obtenido se adiciona 4.49 g de HF (48.1 % en peso) formándose un sólido húmedo que se homogeneiza completamente por moliuración. Siendo la composición molar del gel de síntesis:

25 SiO_2 : TiO_2 : 14.05 TEAF : 8.575 H₂O₂ : 190 H₂O

El gel se introduce en autoclaves a 140°C sin agitación durante 3 días. Transcurrido este tiempo se adiciona al gel de síntesis 8.4 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), prolongándose la cristalización durante 14 días. Se recupera el sólido por filtración, exhaustivo lavado con agua destilada y secado a 60°C 30 durante 12 horas. Este sólido presenta un diagrama de Rayos X mostrado en la figura 11a que es característico de una estructura tipo beta con una cristalinidad del 100%

referida a un patrón comercial de zeolita Beta. El contenido en Ti de la muestra es 4.9 % expresado como óxido de Titanio.

Un experimento de control en el que no se introduce surfactante da lugar a la formación de un sólido que presenta una cristalinidad del 100 % (figura 11b), siendo el 5 contenido de Ti en la muestra 2.5 % expresado como óxido de Titanio. Este experimento demuestra que la presencia de surfactante en estas condiciones de síntesis aumenta el grado de incorporación de Ti. De este modo, si se intenta obtener Ti-Beta con alto contenido en Ti en ausencia de surfactante hay que partir de bajas relaciones Si/Ti, lo que implica tiempos de síntesis largos. Así, un experimento de relación 10 Si/Ti=15 sin adicionar surfactante da lugar a un sólido amorfo después de 31 días de calentamiento y sólo se observa la aparición de un 15 % de zeolita tras 45 días de síntesis.

Reivindicaciones

- 1.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas que permite reducir los tiempos de cristalización y controlar el tamaño de cristal, caracterizado por incorporar un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
5
- 2.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con canales, y/o cavidades formadas por anillos de 9 o más miembros, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
- 10 3.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con canales, y/o cavidades formadas por anillos de 11 o más miembros, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
- 15 4.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo Beta, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
- 20 5.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo Faujasita y EMT, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
- 25 6.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo MCM-22, ITQ-1, ITQ-3, ITQ-4, ITQ-5, ITQ-7, ITQ-8, ITQ-9, ITQ-10, ITQ-11, ITQ-12, ITQ-13 e ITQ-14 y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.
- 7.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo Ferrierita, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.

8.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo Mordenita, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.

5 9.- Se reivindica un procedimiento de preparación de zeolitas con estructura tipo NU-1, y caracterizado por que se incorpora un surfactante catiónico, aniónico o neutro a la mezcla de síntesis de la zeolita.

10 10.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de síntesis contiene al menos un elemento tetravalente (T(IV)), opcionalmente una fuente de uno o más elementos trivalentes (T(III)) o mezclas de T(IV) y T(III), al menos un catión orgánico y/o inorgánico, una fuente de iones OH⁻ y/o F⁻, agua y un surfactante catiónico, aniónico o neutro.

15 11.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de síntesis contiene al menos un elemento tetravalente (T(IV)), opcionalmente una fuente de uno o más elementos trivalentes (T(III)) o mezclas de T(IV) y T(III), al menos un catión orgánico y/o inorgánico, una fuente de iones OH⁻ y/o F⁻, agua y un surfactante catiónico, aniónico o neutro.

20 12.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicaciones 3 a 9 caracterizado porque la mezcla de síntesis contiene al menos un elemento tetravalente (T(IV)), opcionalmente una fuente de uno o más elementos trivalentes (T(III)) o mezclas de T(IV) y T(III), al menos un catión orgánico y/o inorgánico, una fuente de iones OH⁻ y/o F⁻, agua y un surfactante catiónico, aniónico o neutro.

25 13.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 10, caracterizada porque la temperatura de síntesis está comprendida entre 50 y 250°C, y el tiempo de síntesis entre 5 horas y 120 días, preferentemente entre 15 horas y 60 días.

30

14.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 11, caracterizada porque la temperatura de síntesis está comprendida entre 50 y 250°C, y el tiempo de síntesis entre 5 horas y 120 días, preferentemente entre 15 horas y 60 días.

5 15.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 12, caracterizada porque la temperatura de síntesis está comprendida entre 50 y 250°C, y el tiempo de síntesis entre 5 horas y 120 días, preferentemente entre 15 horas y 60 días.

10 16.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 13 y caracterizado por que los surfactantes catiónico utilizados responden a la fórmula $[QR_1R_2R_3R_4]^+$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados surfactantes geminales $[R_1R_2R_3QR_4Q \quad R_1R_2R_3]^{2+}$ o $\{R_1R_2R_3Q[R_4Q(R_5R_6)R_4Q(R_5R_6)R_4]_nQ \quad R_1R_2R_3\}^{(n+2)+}$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₄ es un grupo puente entre dos átomos de nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36.

15 20 25 30 17.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 14 y caracterizado por que los surfactantes catiónico utilizados responden a la fórmula $[QR_1R_2R_3R_4]^+$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados surfactantes geminales $[R_1R_2R_3QR_4Q \quad R_1R_2R_3]^{2+}$ o $\{R_1R_2R_3Q[R_4Q(R_5R_6)R_4Q(R_5R_6)R_4]_nQ \quad R_1R_2R_3\}^{(n+2)+}$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los

restantes grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₄ es un grupo puente entre dos átomos de nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36.

5 18.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 15 y caracterizado por que los surfactantes catiónico utilizados responden a la fórmula [QR₁R₂R₃R₄]⁺, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados surfactantes geminales [R₁R₂R₃QR₄Q R₁R₂R₃]²⁺ o {R₁R₂R₃Q[R₄Q(R₅R₆)R₄Q(R₅R₆)R₄]_nQ R₁R₂R₃}⁽ⁿ⁺²⁾⁺, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ o R₆ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₄ es un grupo puente entre dos átomos de nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36.

10 19.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 13 y caracterizado por que los surfactantes neutros utilizados responden a la fórmula [QR₁R₂R₃], en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂ o R₃ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂ o R₃ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados surfactantes geminales [R₁R₂QR₃Q R₁R₂] o {R₁R₂Q[R₃Q(R₄)R₃Q(R₄)R₃]_nQ R₁R₂}, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₃ es un grupo puente entre dos átomos de nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36. También se incluyen en esta reivindicación los surfactantes neutros con formula nR-EO consistentes en un óxido de alquilpolietileno, óxidos de alquilarilpolietileno,

15

20

25

30

copolímeros de alquilpolipropileno y polietileno y copolímeros de alquilarilpolipropileno y polietileno.

20.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 14 y

5 caracterizado por que los surfactantes neutros utilizados responden a la fórmula $[QR_1R_2R_3]$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂ o R₃ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂ o R₃ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados

10 surfactantes geminales $[R_1R_2QR_3Q R_1R_2]$ o $\{R_1R_2Q[R_3Q(R_4)R_3Q(R_4)R_3]_nQ R_1R_2\}$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₃ es un grupo puente entre dos átomos de

15 nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36. También se incluyen en esta reivindicación los surfactantes neutros con formula nR-EO consistentes en un óxido de alquilpolietileno, óxidos de alquilarilpolietileno, copolímeros de alquilpolipropileno y polietileno y copolímeros de alquilarilpolipropileno y polietileno.

20

21.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 15 y

25 caracterizado por que los surfactantes neutros utilizados responden a la fórmula $[QR_1R_2R_3]$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂ o R₃ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂ o R₃ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro los llamados

30 surfactantes geminales $[R_1R_2QR_3Q R_1R_2]$ o $\{R_1R_2Q[R_3Q(R_4)R_3Q(R_4)R_3]_nQ R_1R_2\}$, en donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un grupo arilo o alquilo que contiene más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R₁, R₂, R₃ o R₄ es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos y R₃ es un grupo puente entre dos átomos de nitrógeno o de fósforo que contiene al menos un átomo de carbono y menos de 36.

También se incluyen en esta reivindicación los surfactantes neutros con formula nR-EO consistentes en un óxido de alquilpolietileno, óxidos de alquilarilpolietileno, copolímeros de alquilpolipropileno y polietileno y copolímeros de alquilarilpolipropileno y polietileno.

5

22.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 13 caracterizado porque el surfactante adicionado es aniónico y responde a la fórmula RQ⁻, donde R es un grupo alquilo o arilo conteniendo más de 6 carbonos y menos de 36. Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato, sulfato o surfactantes conteniendo el grupo sulfosuccinato como el bis-(2etilhexil)sulfosuccinato sódico.

10 23.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 14 caracterizado porque el surfactante adicionado es aniónico y responde a la fórmula RQ⁻, donde R es un grupo alquilo o arilo conteniendo más de 6 carbonos y menos de 36. Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato, sulfato o surfactantes conteniendo el grupo sulfosuccinato como el bis-(2etilhexil)sulfosuccinato sódico.

15 24.- Se reivindica un procedimiento de síntesis de zeolitas según reivindicación 15 caracterizado porque el surfactante adicionado es aniónico y responde a la fórmula RQ⁻, donde R es un grupo alquilo o arilo conteniendo más de 6 carbonos y menos de 36. Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato, sulfato o surfactantes conteniendo el grupo sulfosuccinato como el bis-(2etilhexil)sulfosuccinato sódico.

20 25.- Se reivindica un procedimiento de síntesis según reivindicaciones 1, 10, 13, 16, 19 y 22 caracterizado porque la mezcla reactiva contiene una fuente de T(IV) como por ejemplo, sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados y sales orgánicas o inorgánicas de Si, Ti, Ge, Sn o Zr entre otros, y opcionalmente como fuente de T(III) sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados y sales orgánicas o inorgánicas de Al, Ga, Cr, Fe o B entre otros. Opcionalmente una fuente de 25 V podría ser también utilizada. Como agentes directores de la estructura se utilizan preferentemente cationes orgánicos o inorgánicos, aminas, preferiblemente terciarias o compuestos organometálicos. Además se puede adicionar una fuente de grupos

hidróxidos como por ejemplo hidróxidos de cationes orgánicos alquilamonio, o bien una fuente de aniones Fluoruro como por ejemplo, no limitante, fluoruros de metales alcalinos o alcalinoterreos, fluoruro amónico, ácido fluorídrico o fluoruros de cationes alquilamonio. El surfactante se adiciona a la mezcla, preferentemente durante la etapa 5 de nucleación o en la de organización del gel de síntesis.

26.- Se reivindica un procedimiento de síntesis según reivindicaciones 2, 11, 14, 17, 20 y 23 caracterizado porque la mezcla reactiva contiene una fuente de T(IV) como por ejemplo, sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados y sales 10 orgánicas o inorgánicas de Si, Ti, Ge, Sn o Zr entre otros, y opcionalmente como fuente de T(III) sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados y sales orgánicas o inorgánicas de Al, Ga, Cr, Fe o B entre otros. Opcionalmente una fuente de V podría ser también utilizada. Como agentes directores de la estructura se utilizan preferentemente cationes orgánicos o inorgánicos, aminas, preferiblemente terciarias o 15 compuestos organometálicos. Además se puede adicionar una fuente de grupos hidróxidos como por ejemplo hidróxidos de cationes orgánicos alquilamonio, o bien una fuente de aniones Fluoruro como por ejemplo, no limitante, fluoruros de metales alcalinos o alcalinoterreos, fluoruro amónico, ácido fluorídrico o fluoruros de cationes alquilamonio. El surfactante se adiciona a la mezcla, preferentemente durante la etapa 20 de nucleación o en la de organización del gel de síntesis.

27.- Se reivindica un procedimiento de síntesis según reivindicaciones 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 caracterizado porque la mezcla reactiva contiene una fuente de T(IV) como por ejemplo, sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados 25 y sales orgánicas o inorgánicas de Si, Ti, Ge, Sn o Zr entre otros, y opcionalmente como fuente de T(III) sin ser por ello limitante, óxidos, oxihidróxido, tetraalquil derivados y sales orgánicas o inorgánicas de Al, Ga, Cr, Fe o B entre otros. Opcionalmente una fuente de V podría ser también utilizada. Como agentes directores de la estructura se utilizan preferentemente cationes orgánicos o inorgánicos, aminas, preferiblemente 30 terciarias o compuestos organometálicos. Además se puede adicionar una fuente de grupos hidróxidos como por ejemplo hidróxidos de cationes orgánicos alquilamonio, o bien una fuente de aniones Fluoruro como por ejemplo, no limitante, fluoruros de

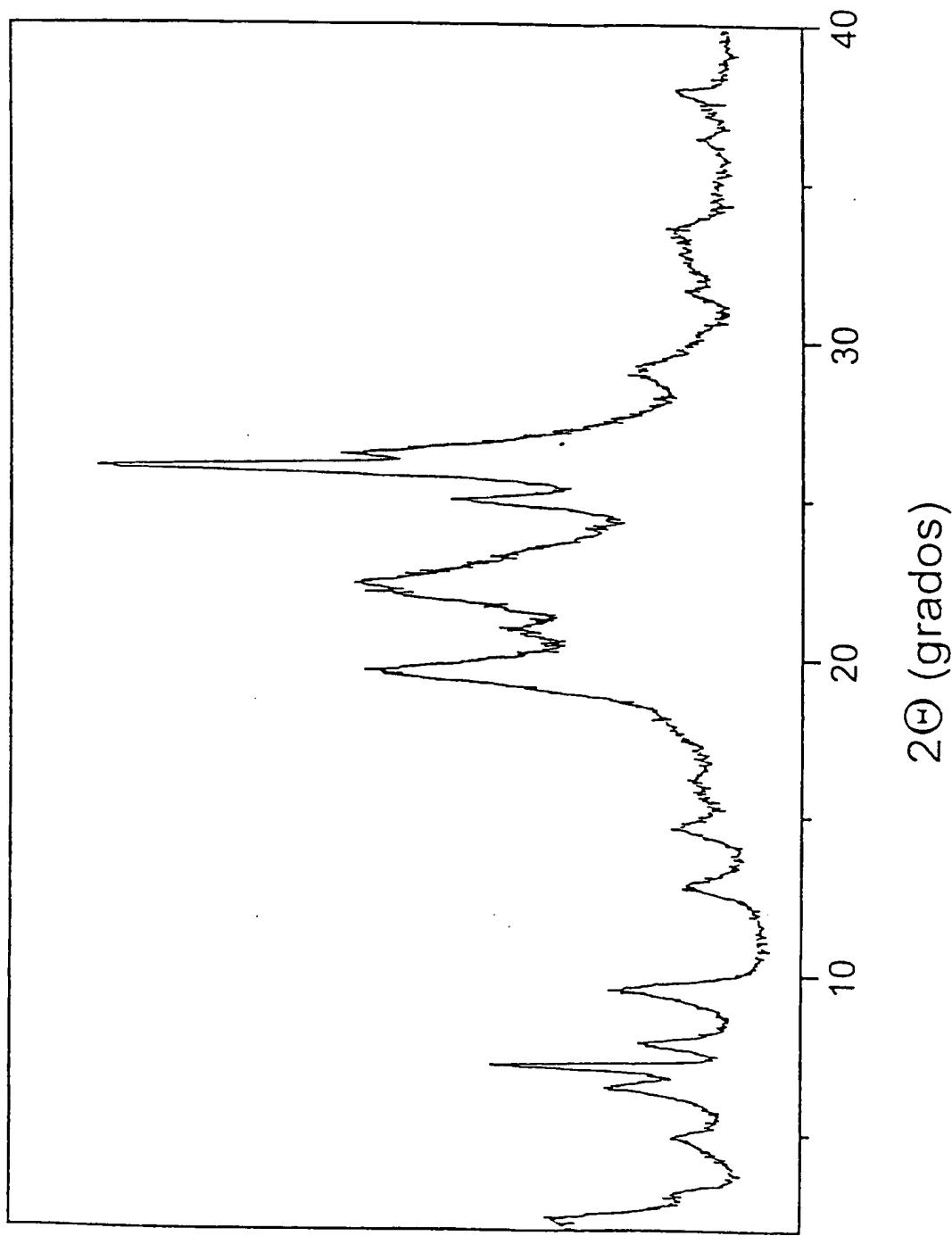
metales alcalinos o alcalinoterreos, fluoruro amónico, ácido fluorídrico o fluoruros de cationes alquilamonio. El surfactante se adiciona a la mezcla, preferentemente durante la etapa de nucleación o en la de organización del gel de síntesis.

5 28.- Aplicación de las zeolitas obtenidas según reivindicaciones 1 y 25 en procesos de catálisis ácida como por ejemplo, no limitante, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidroisomerización, alquilación, transalquilación de hidrocarburos y en procesos de oxidación de alcanos, alquenos, alcoholes, tioles, hidroxilación de aromáticos, amoxidación de cetonas y reacciones de Bayer-Williger.

10 29.- Aplicación de las zeolitas obtenidas según reivindicaciones 2 y 26 en procesos de catálisis ácida como por ejemplo, no limitante, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidroisomerización, alquilación, transalquilación de hidrocarburos y en procesos de oxidación de alcanos, alquenos, alcoholes, tioles, hidroxilación de aromáticos, amoxidación de cetonas y reacciones de Bayer-Williger.

15 30.- Aplicación de las zeolitas obtenidas según reivindicaciones 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 27 en procesos de catálisis ácida como por ejemplo, no limitante, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidroisomerización, alquilación, transalquilación de hidrocarburos y en procesos de oxidación de alcanos, alquenos, alcoholes, tioles, hidroxilación de aromáticos, amoxidación de cetonas y reacciones de Bayer-Williger.

20



Intensidad (counts)

Fig. 1 a

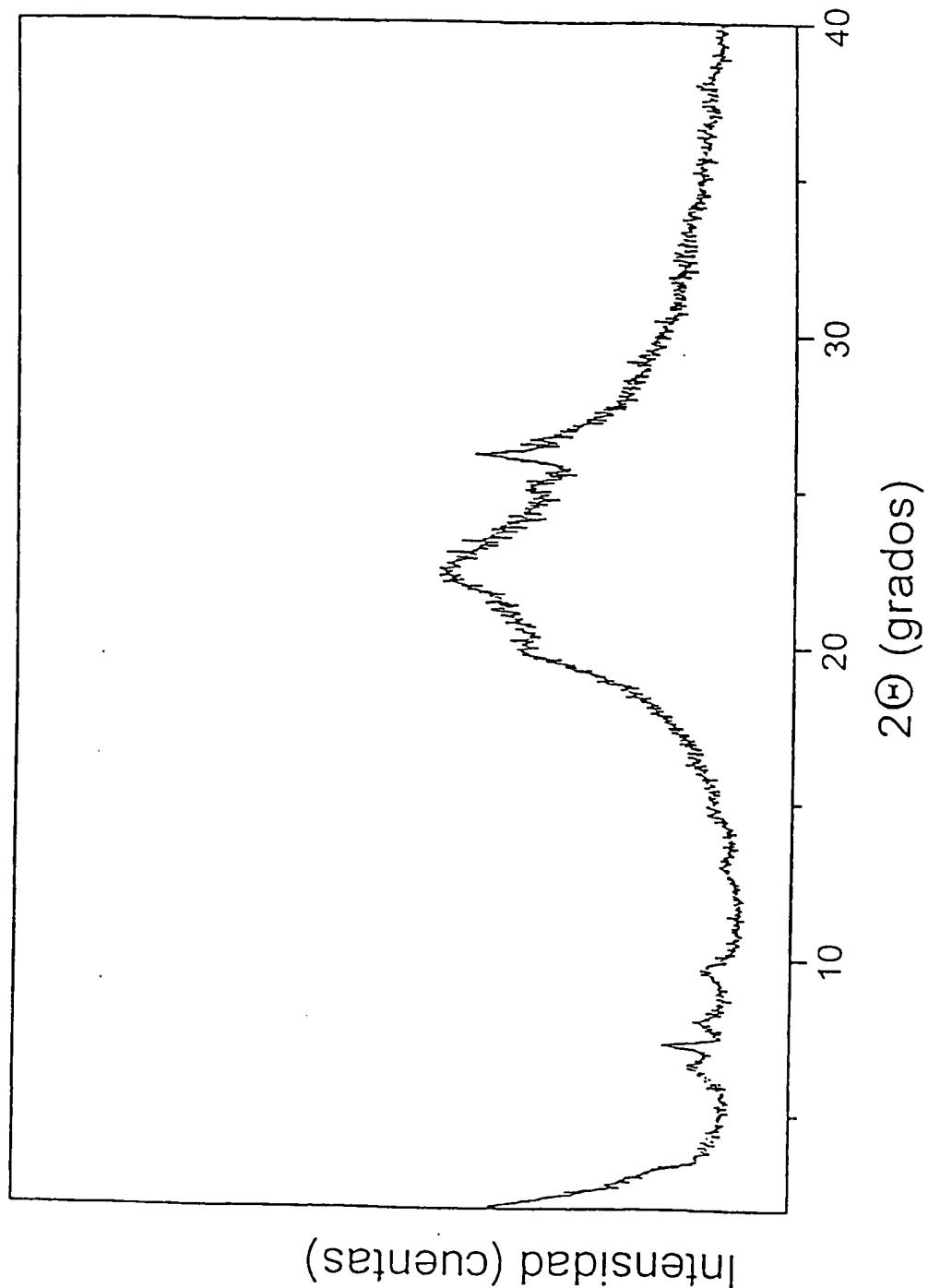


Fig. 1 b

3/24

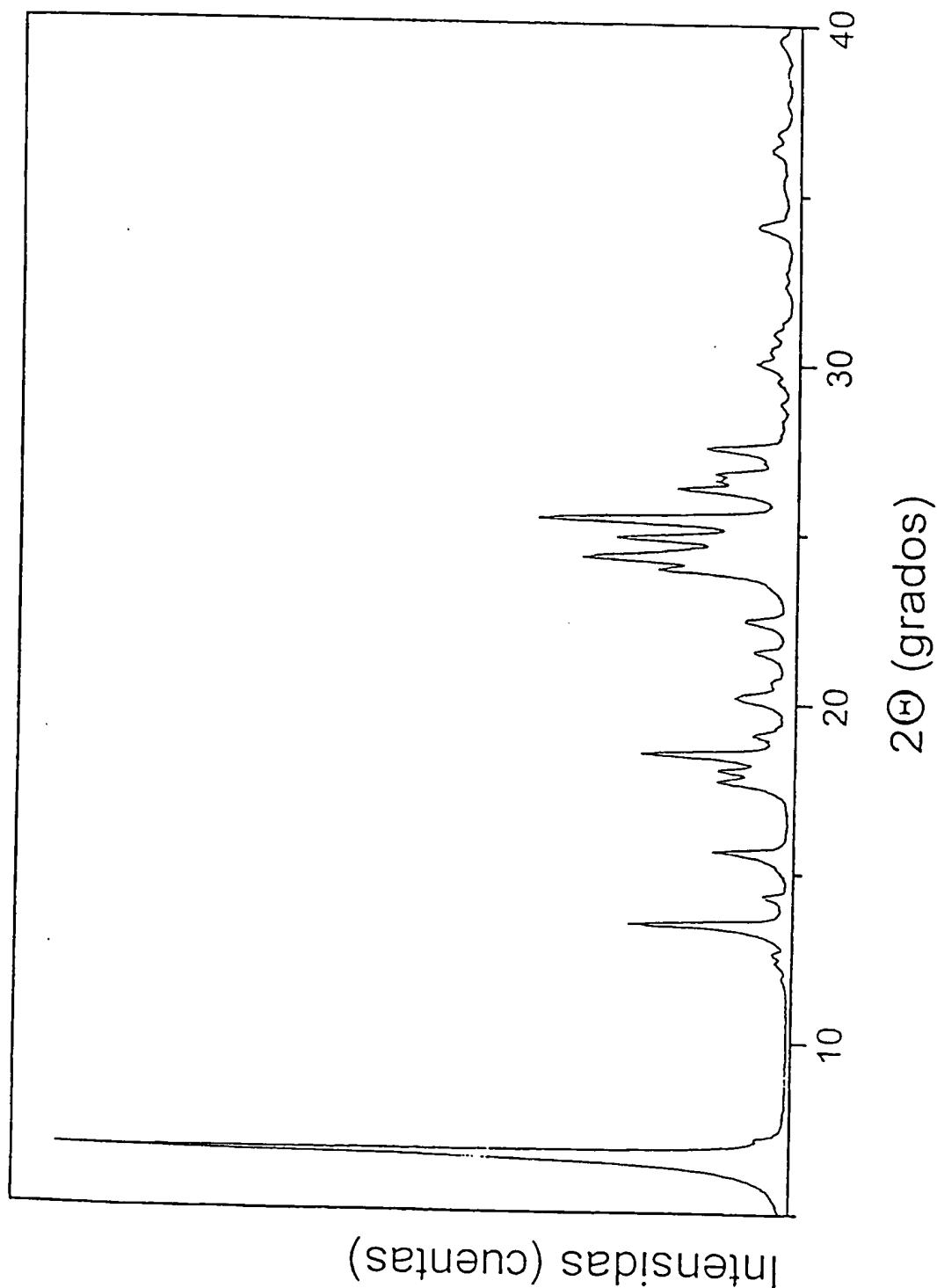


Fig. 2 a

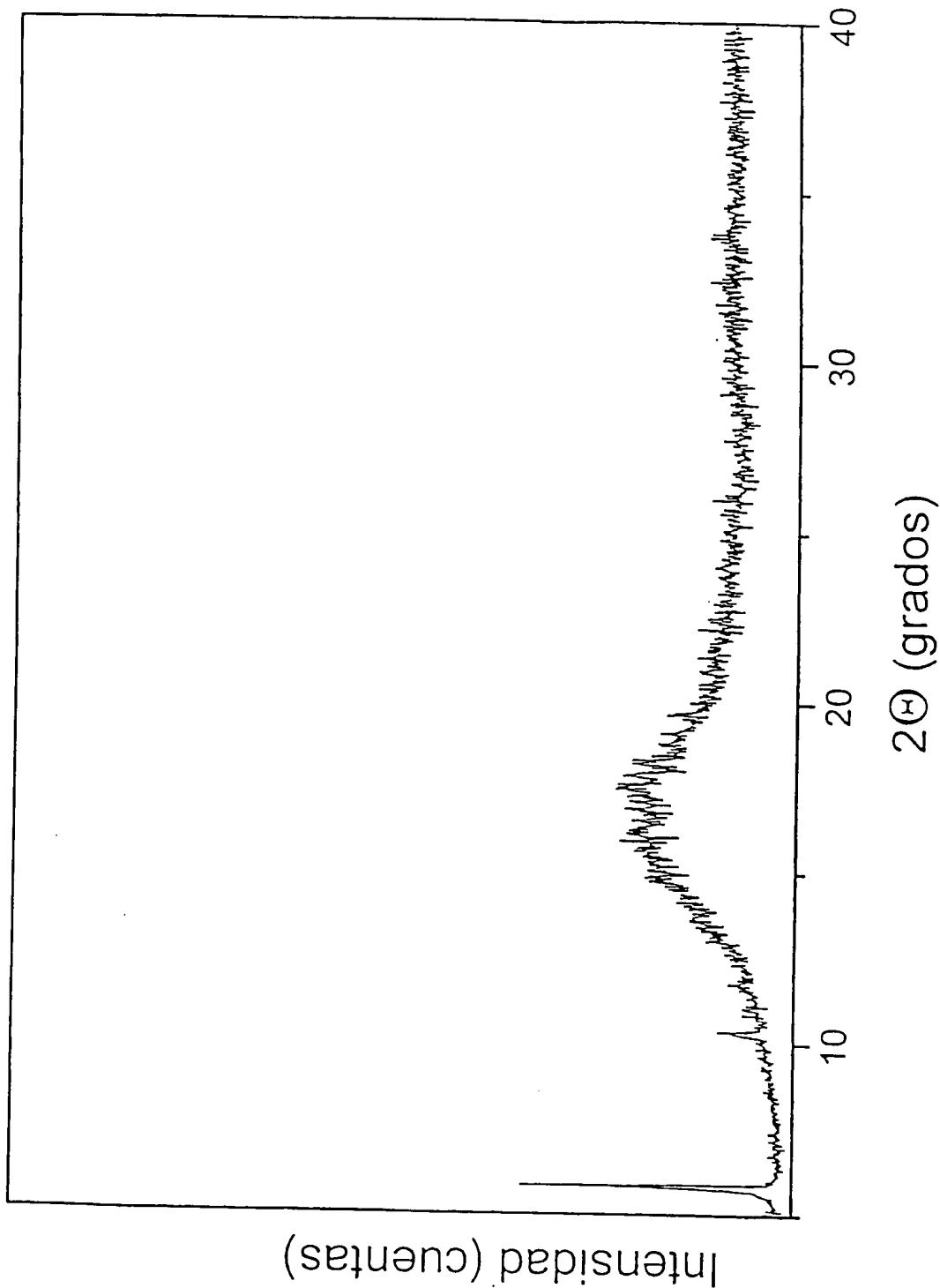


Fig. 2 b

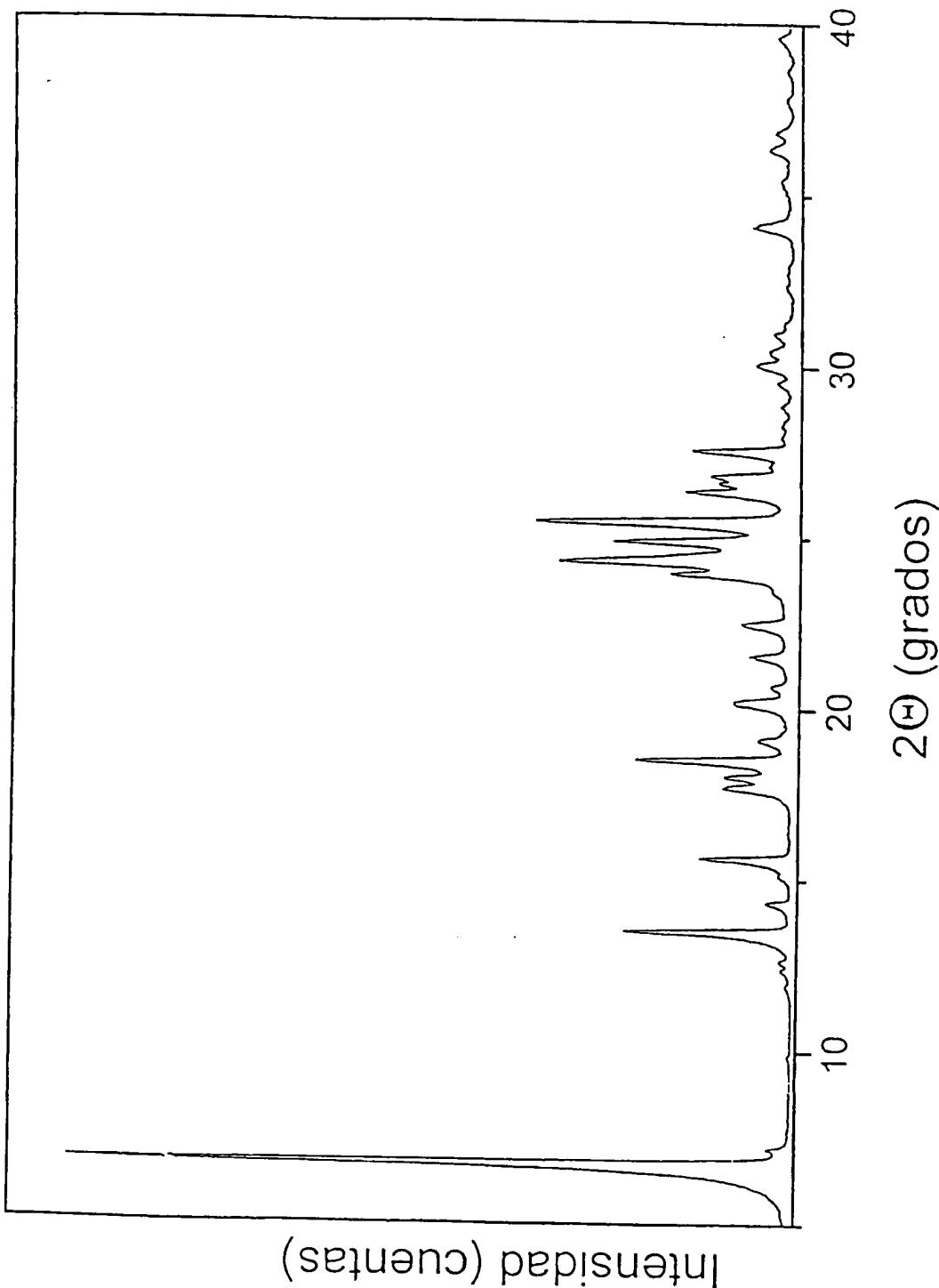


Fig. 2 c

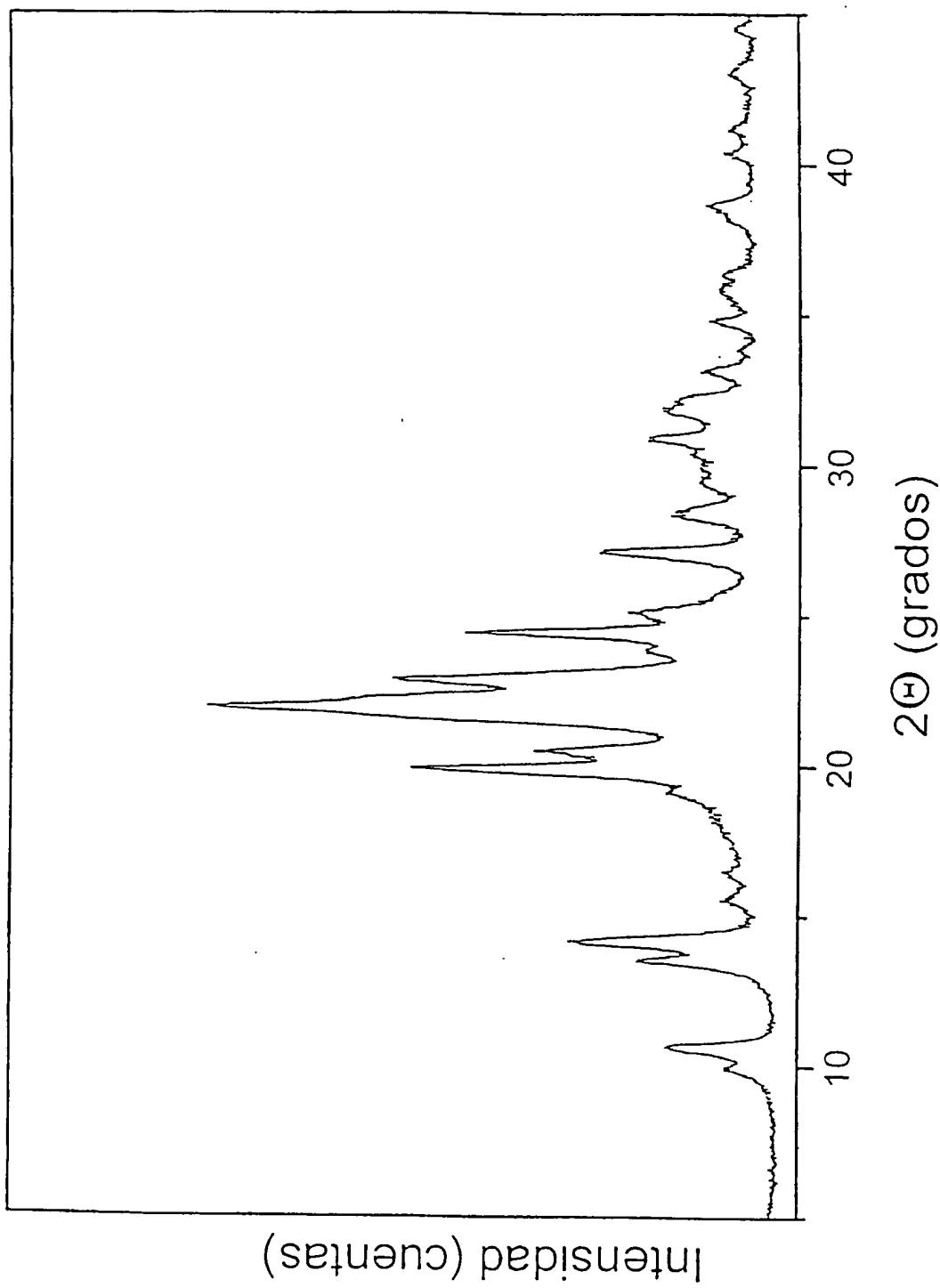


Fig 3 a

7/24

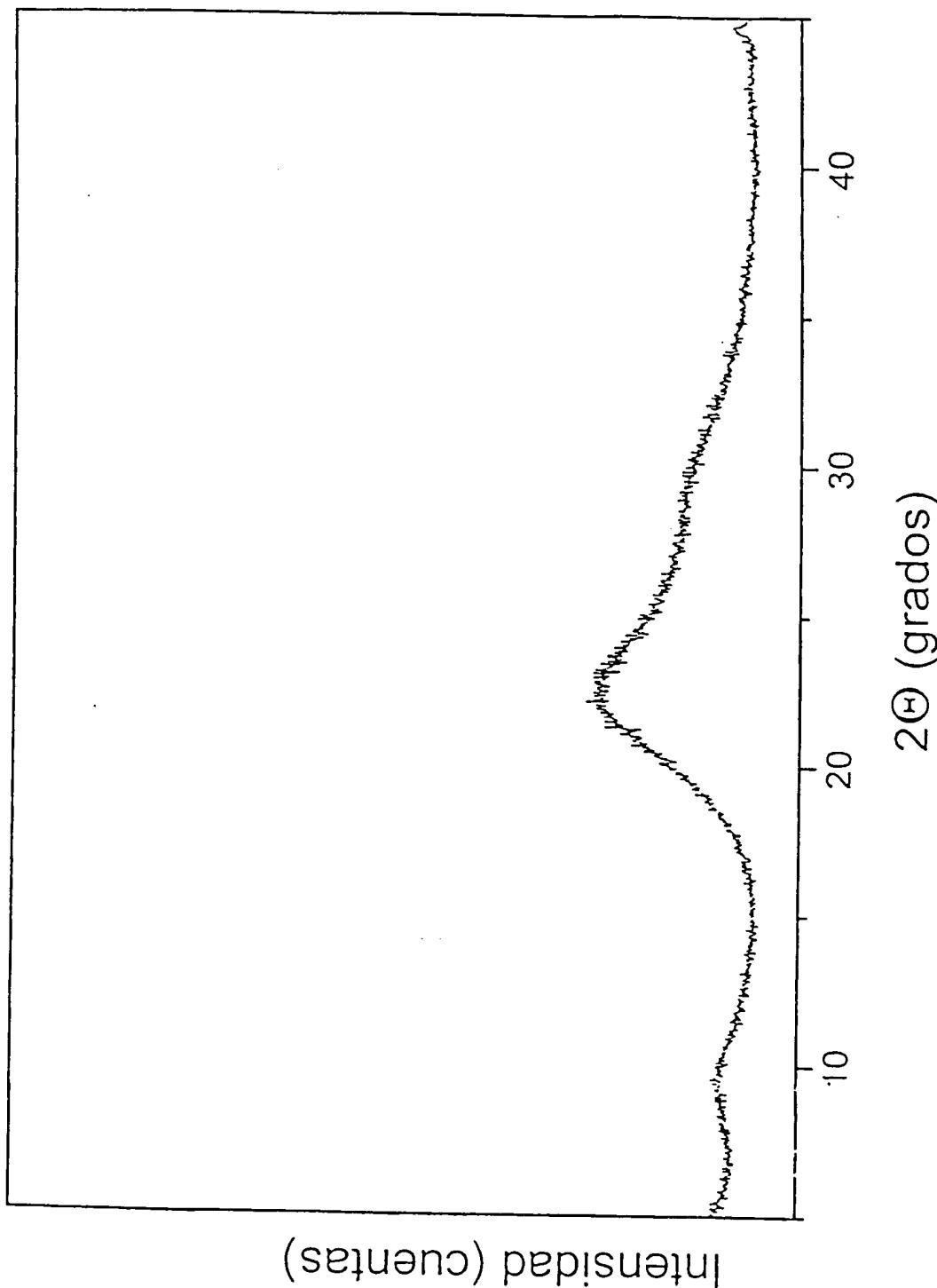
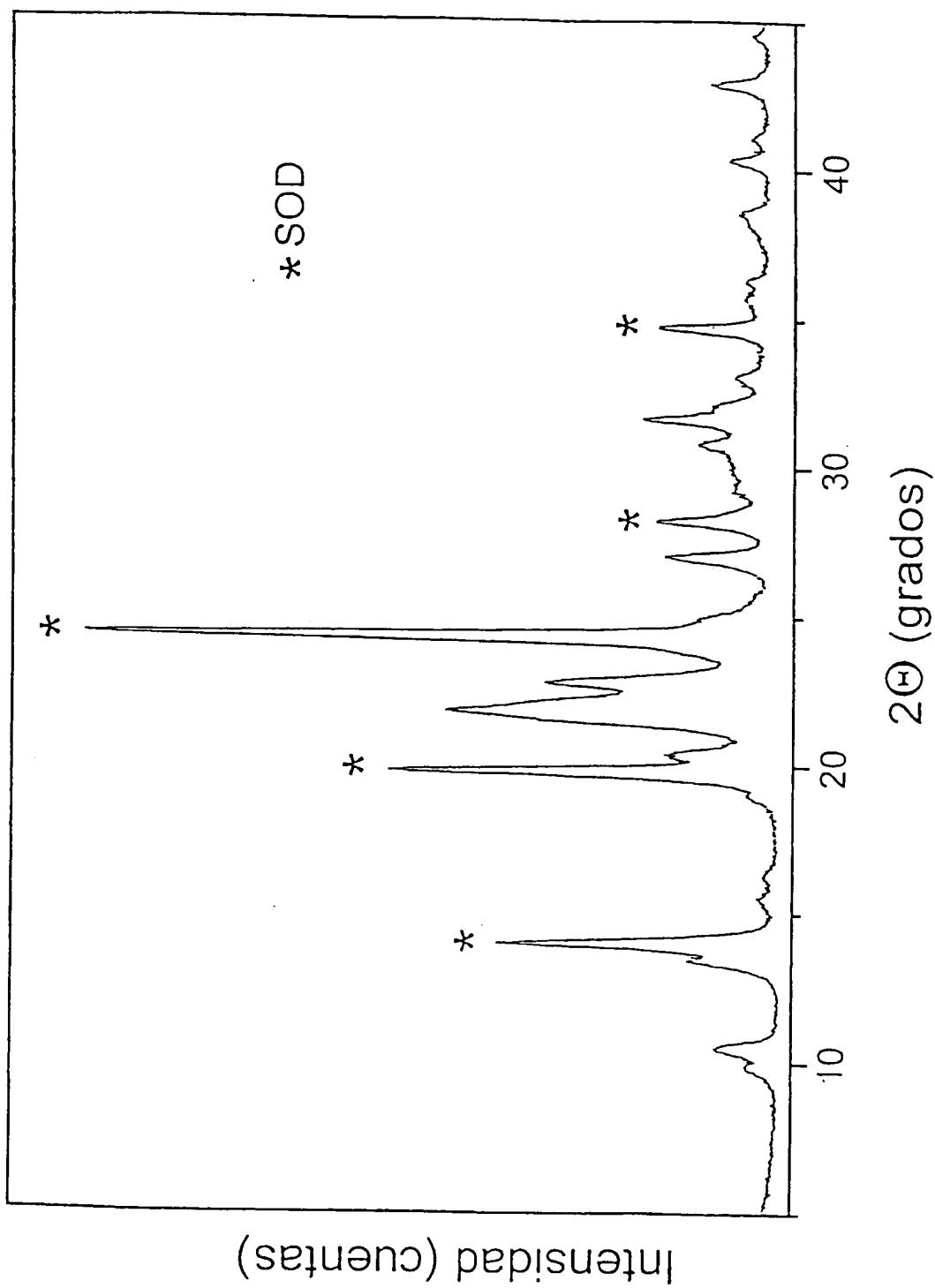


Fig. 3 b



Intensidad (cuantos)

Fig. 3 c

9/24

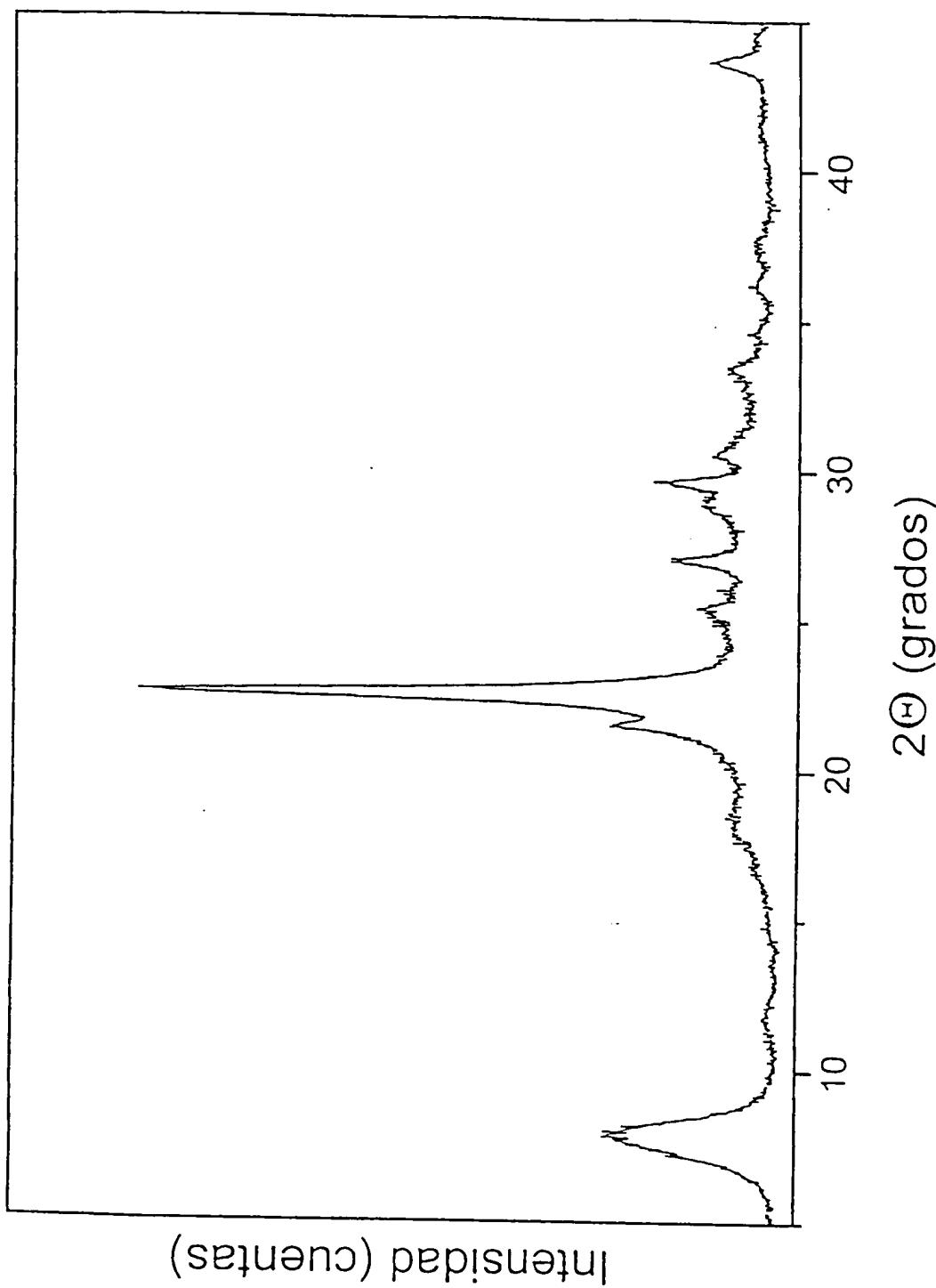


Fig. 4 a

10/24

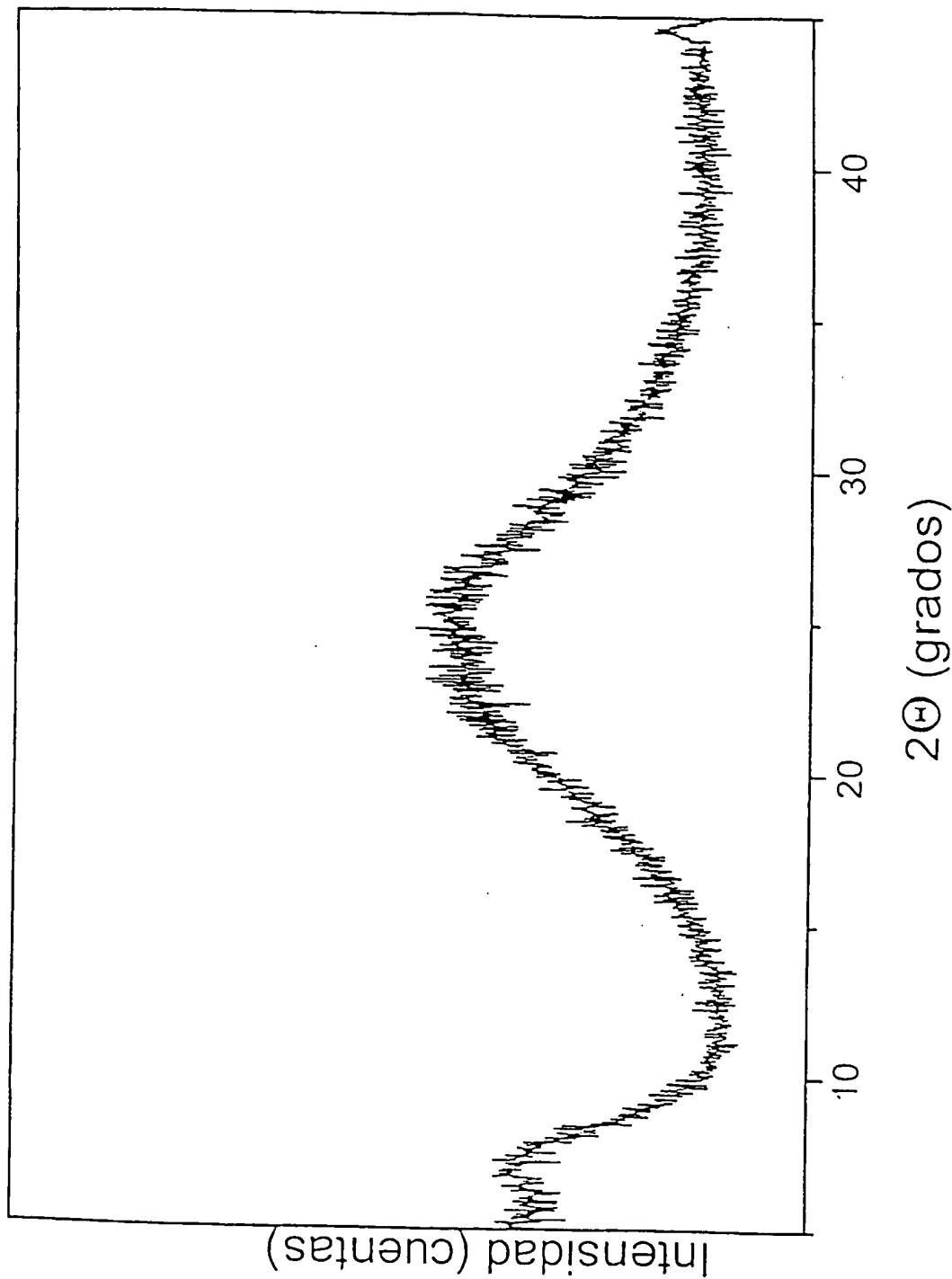


Fig. 4 b

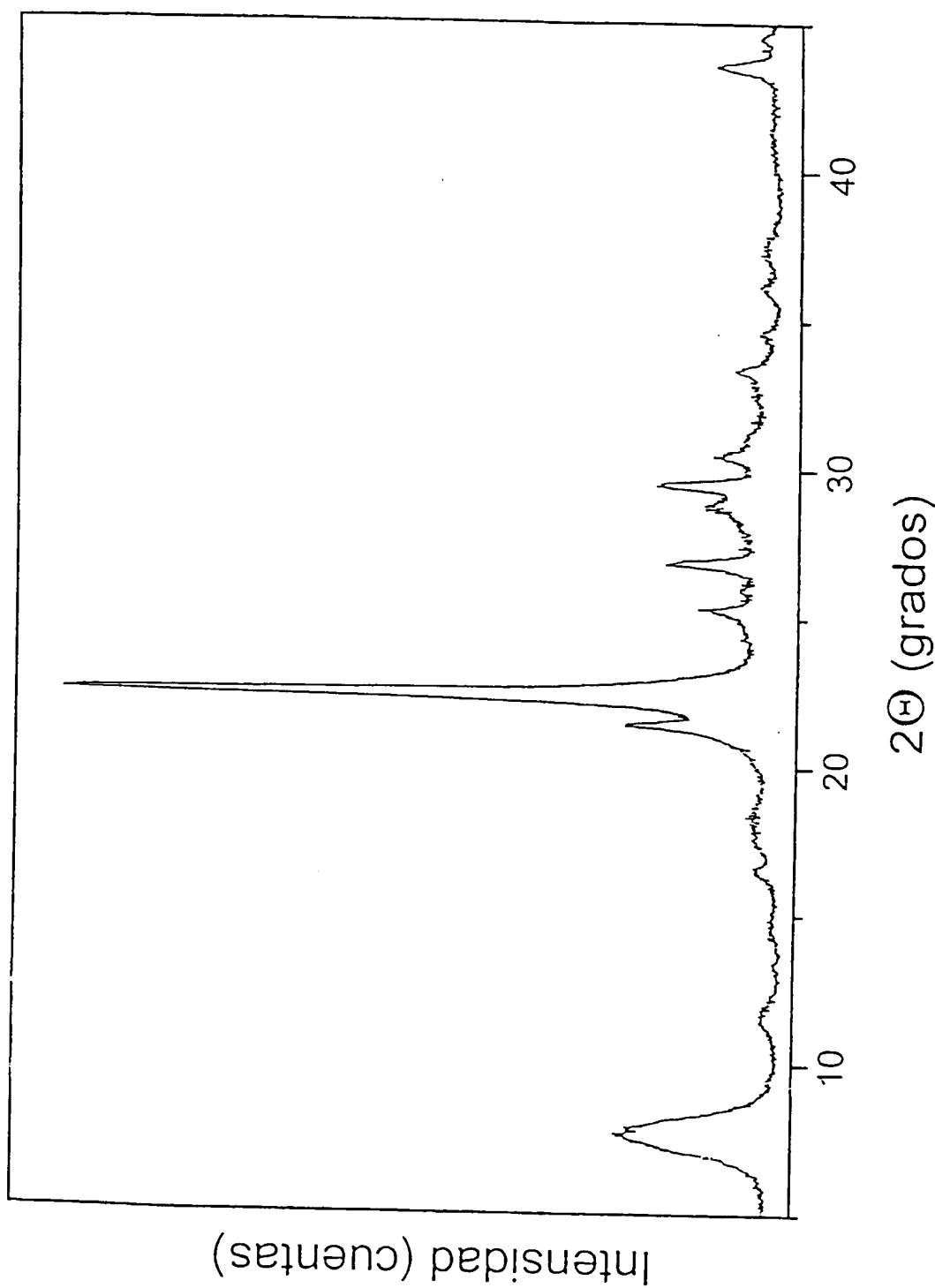


Fig. 4 c

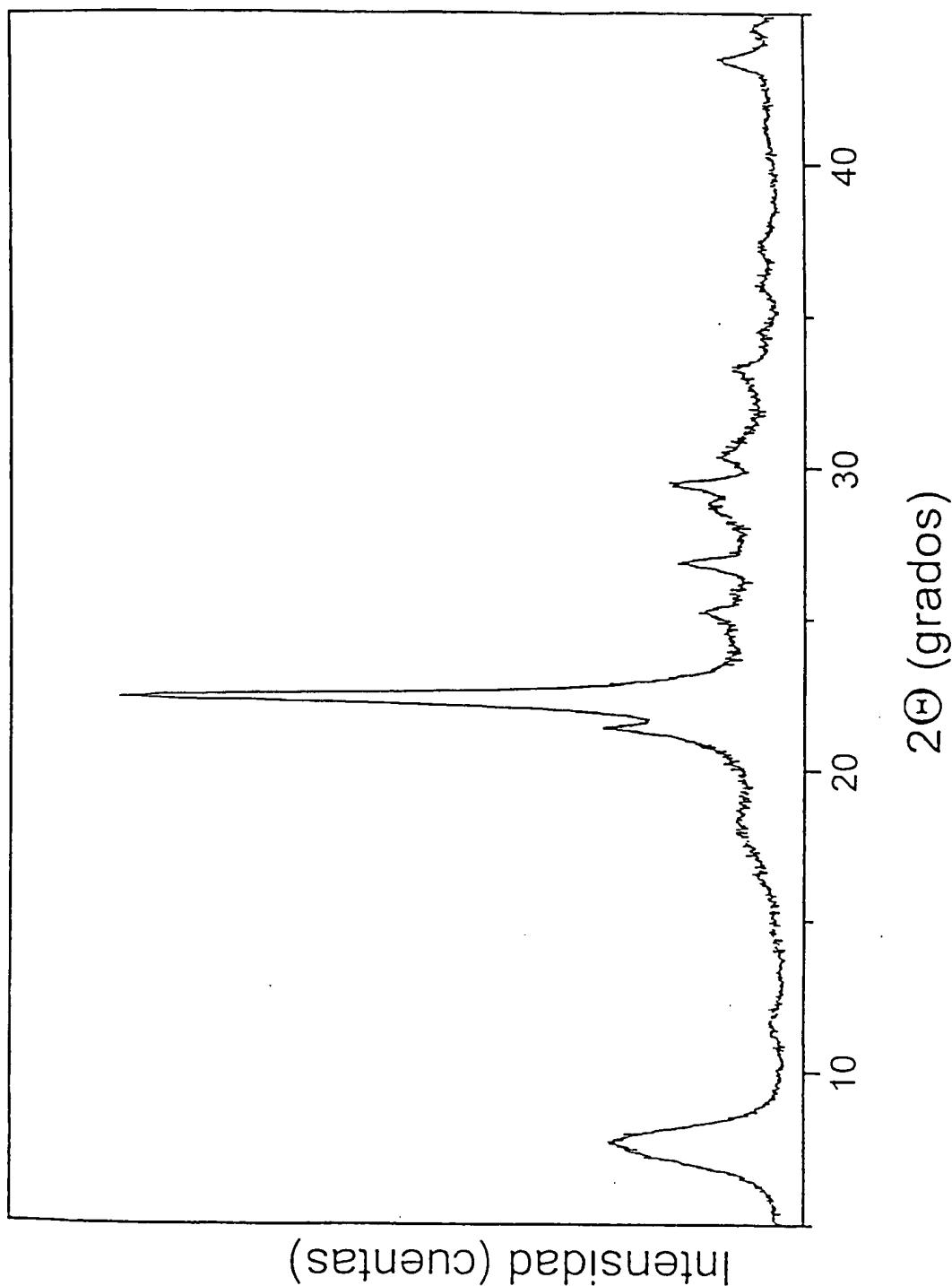


Fig. 5 a

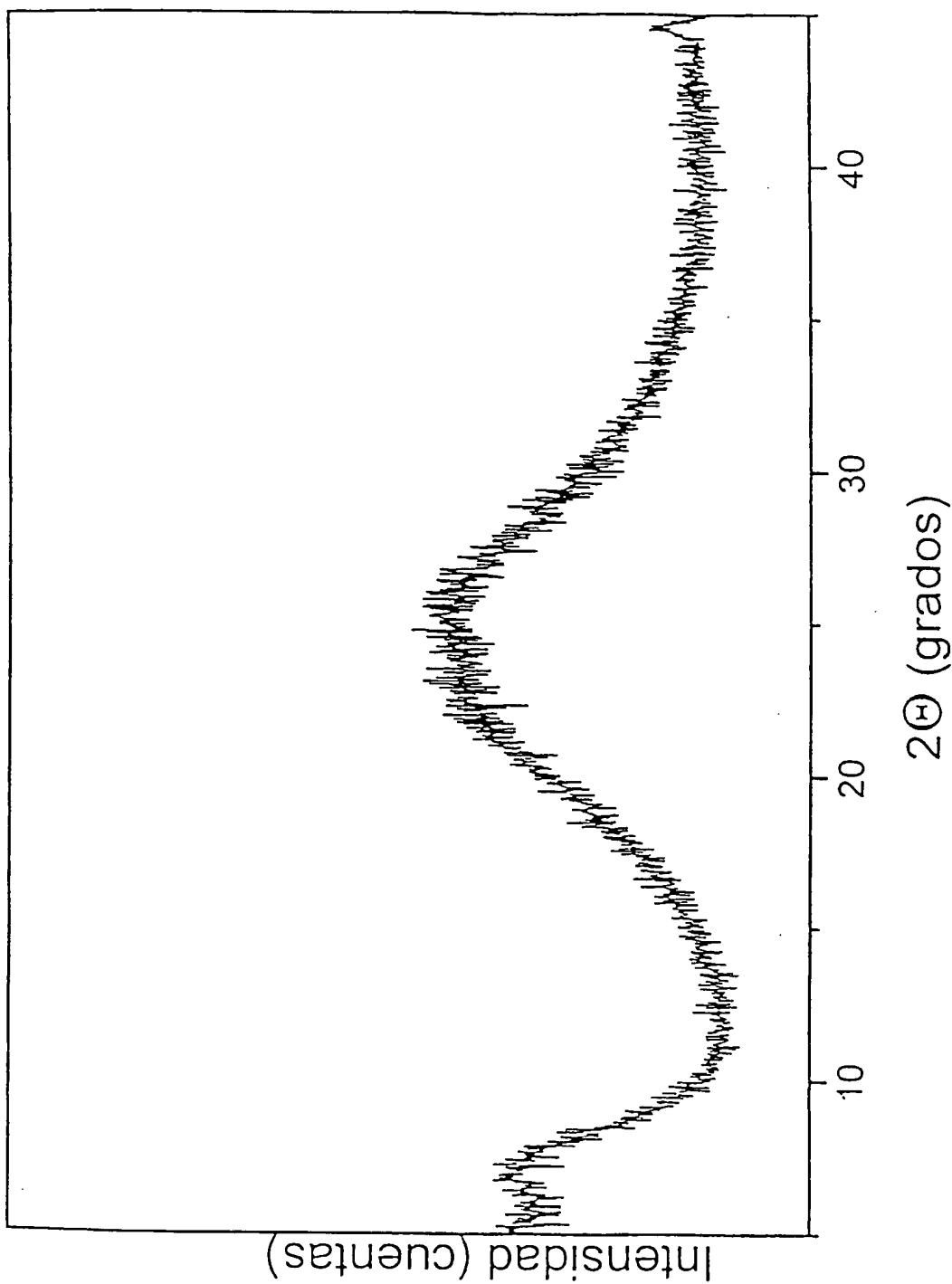


Fig. 5 b

14/24

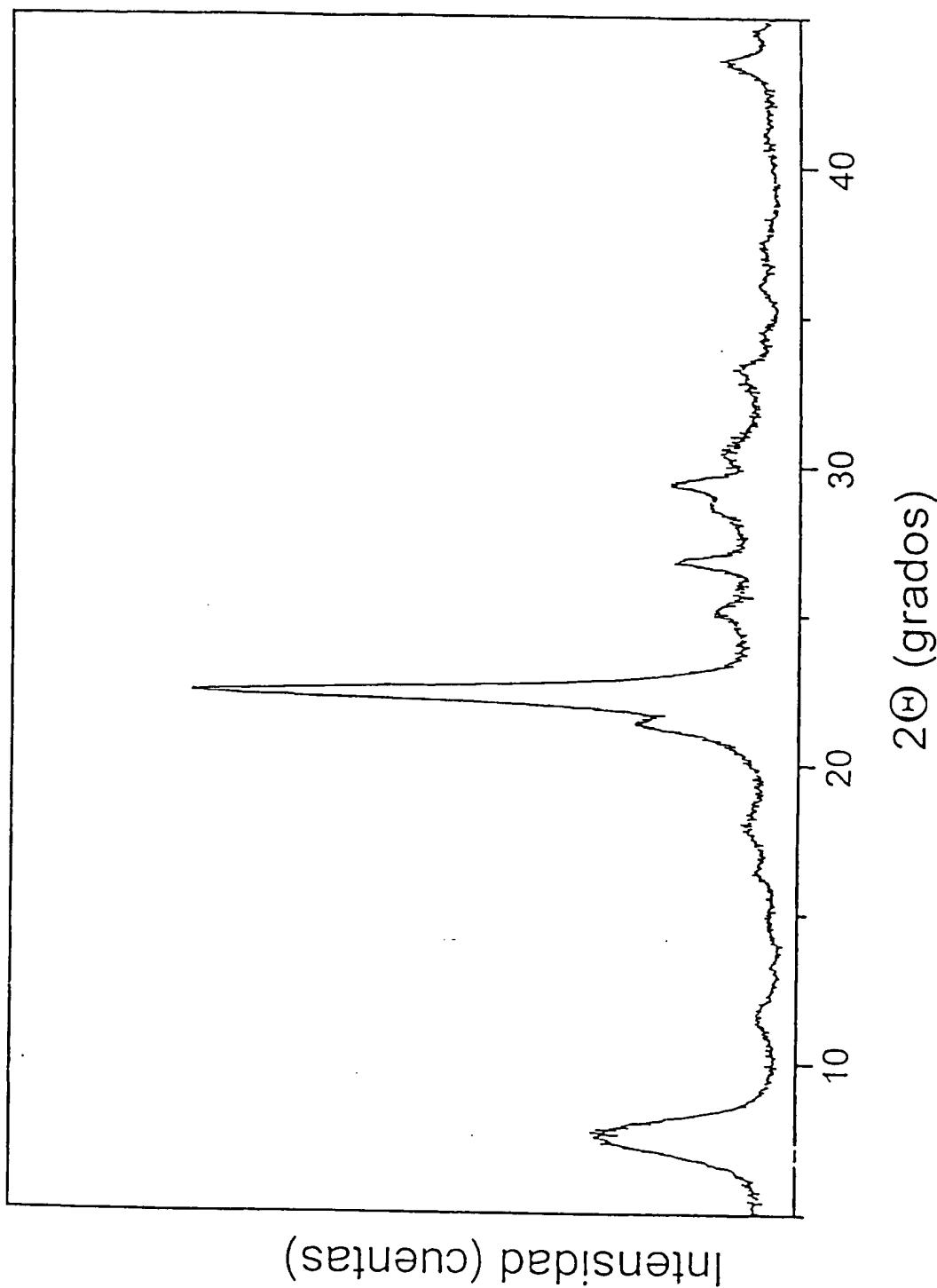


Fig. 5 c

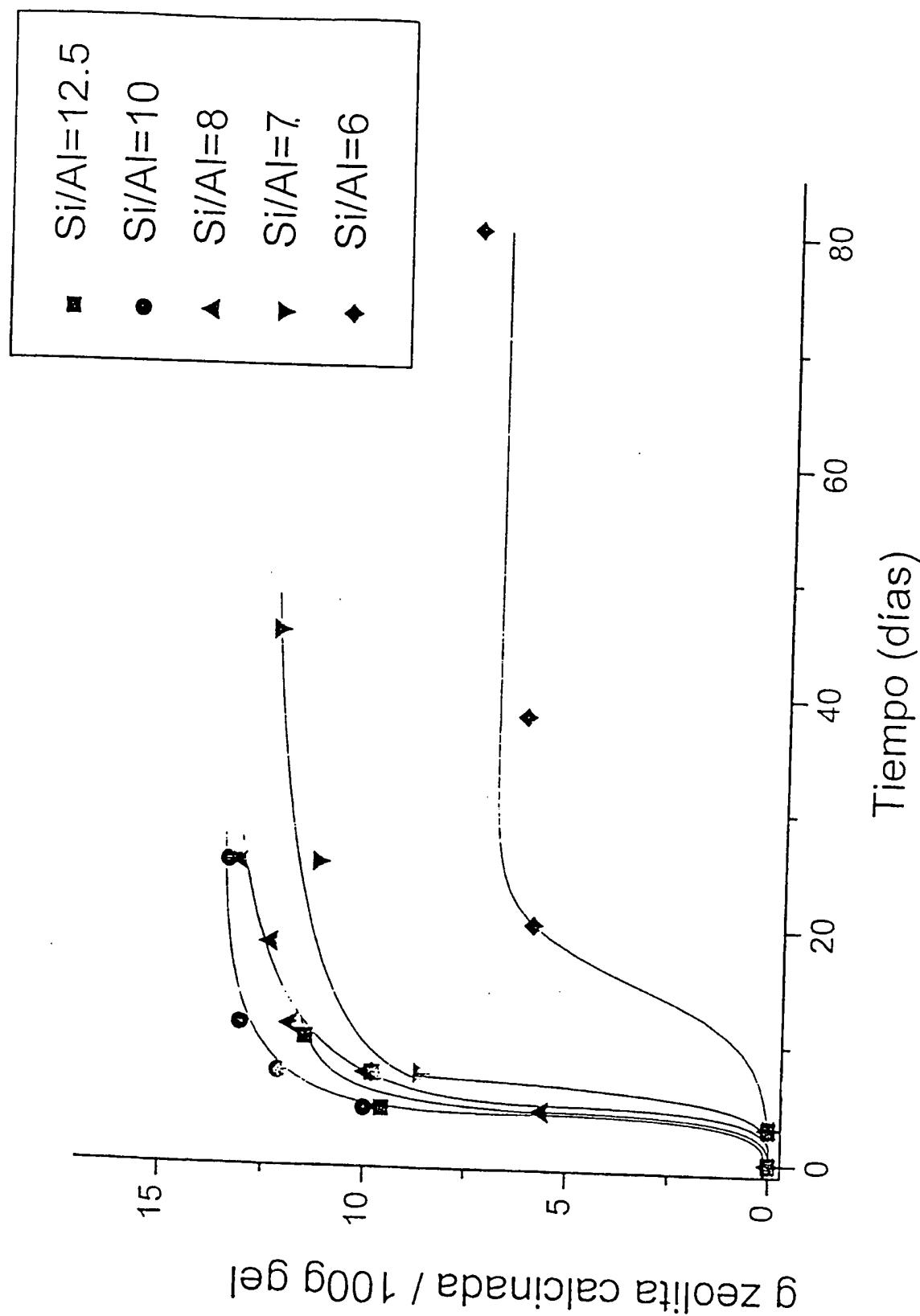


Fig. 6 a

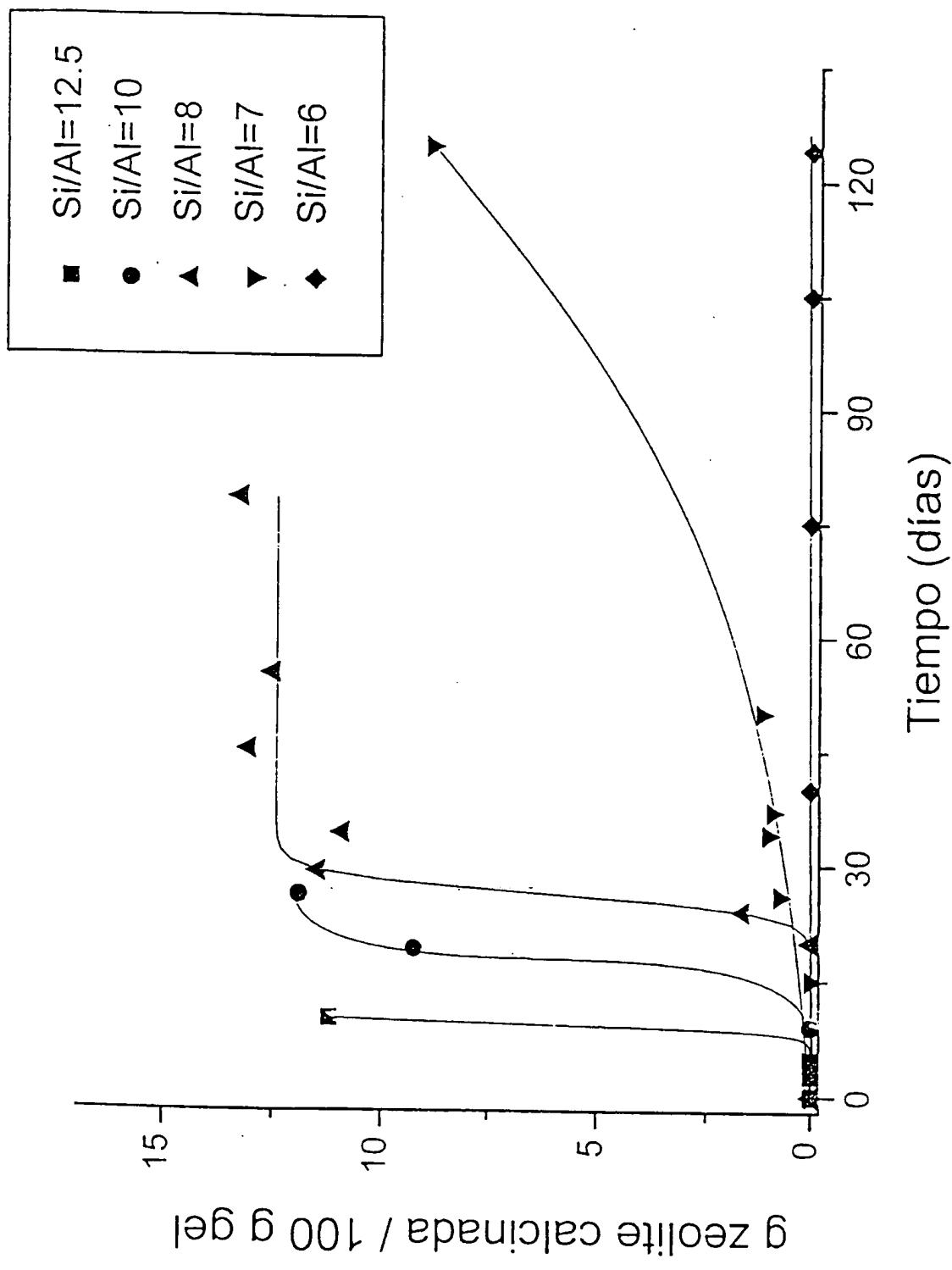
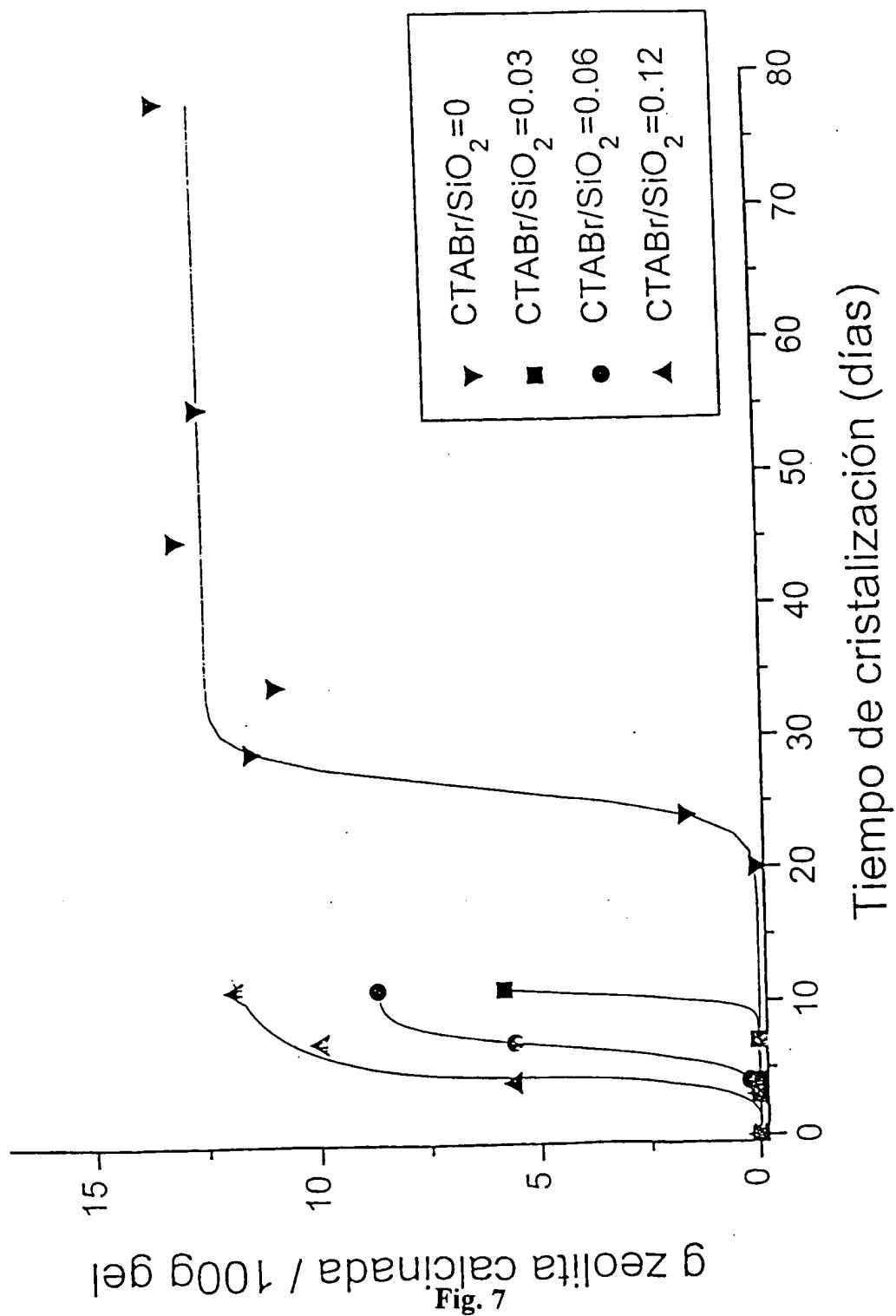


Fig. 6 b



18/24

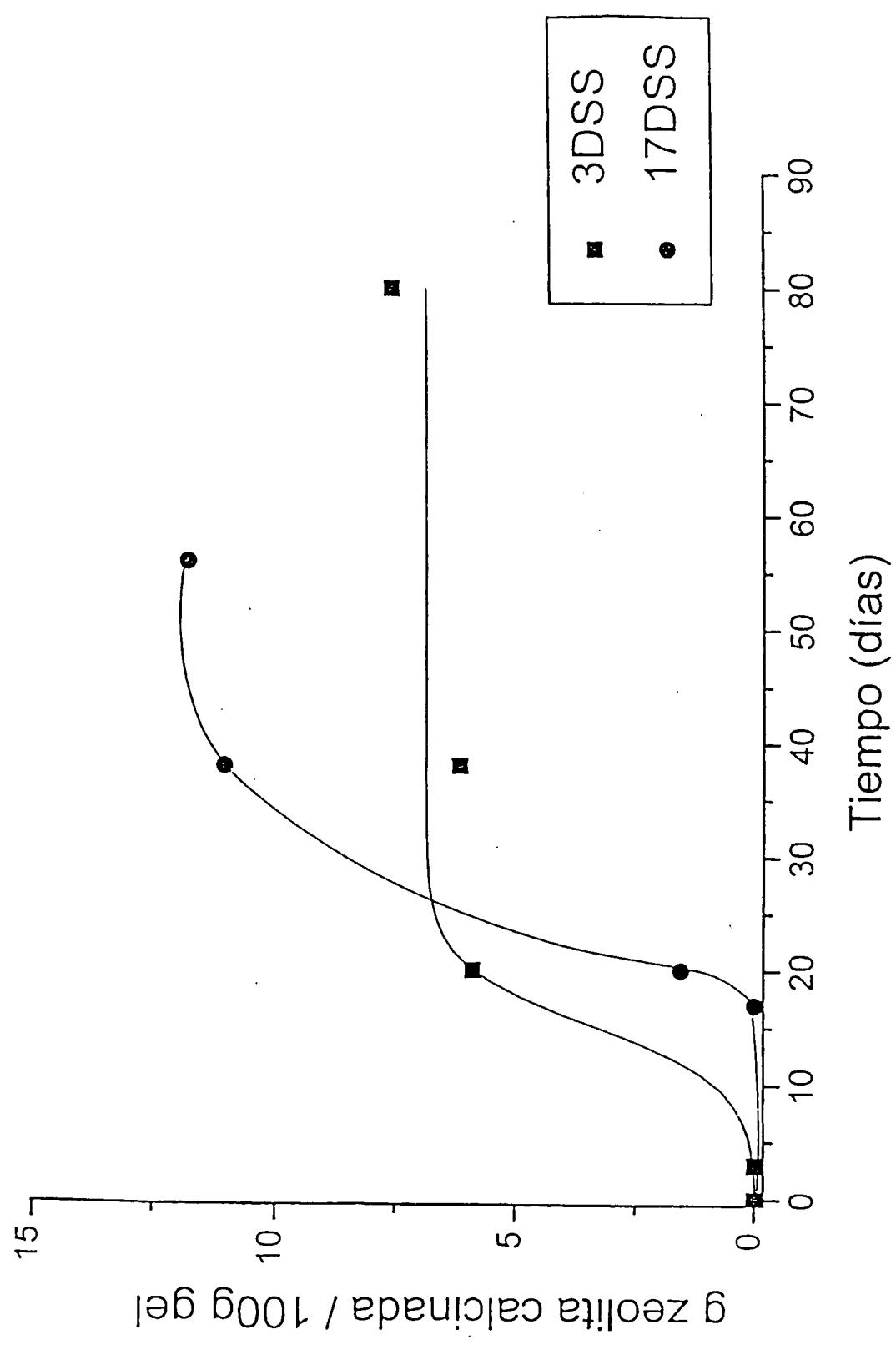
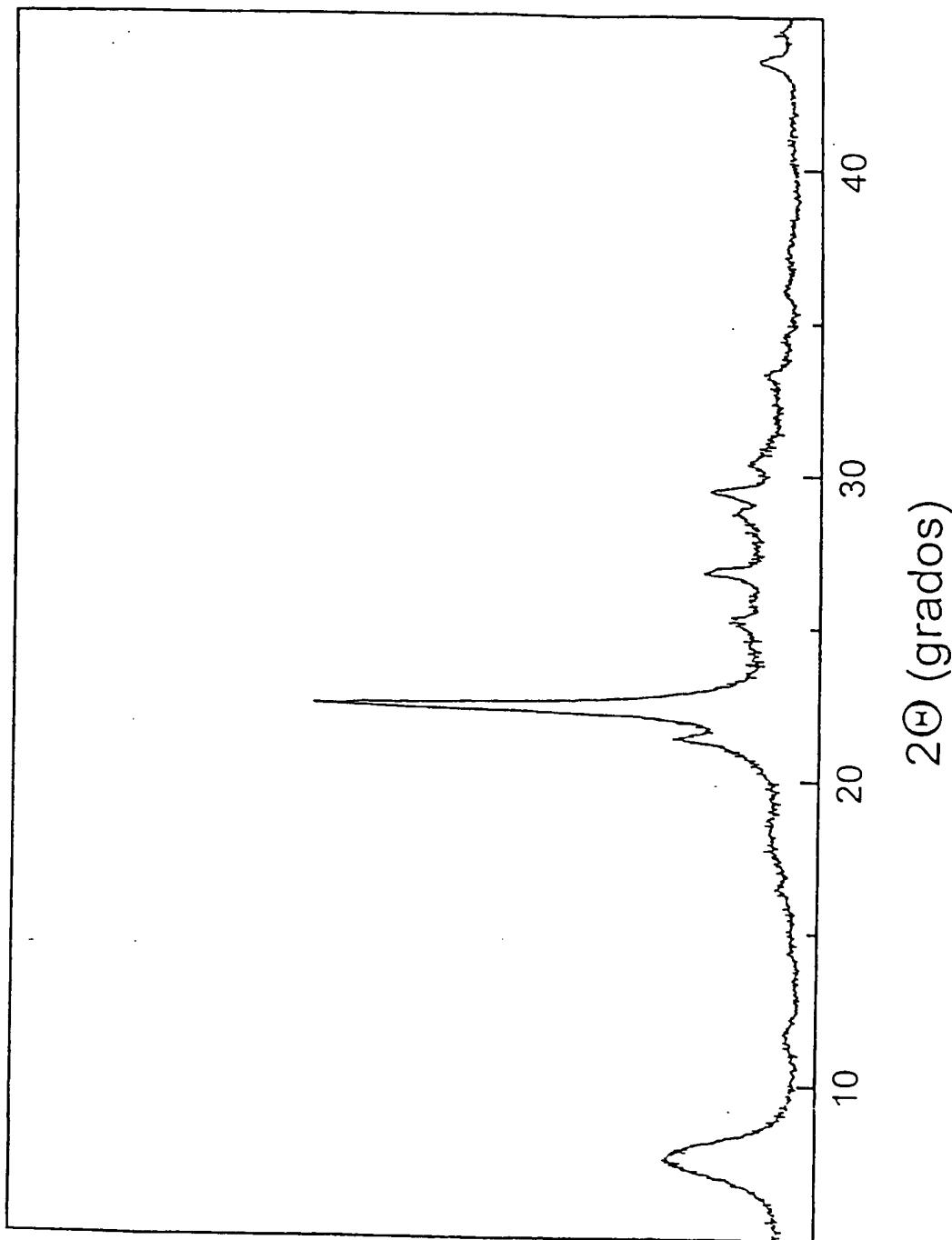


Fig. 8

19/24



Intensidad (cuentas)

Fig. 9 a

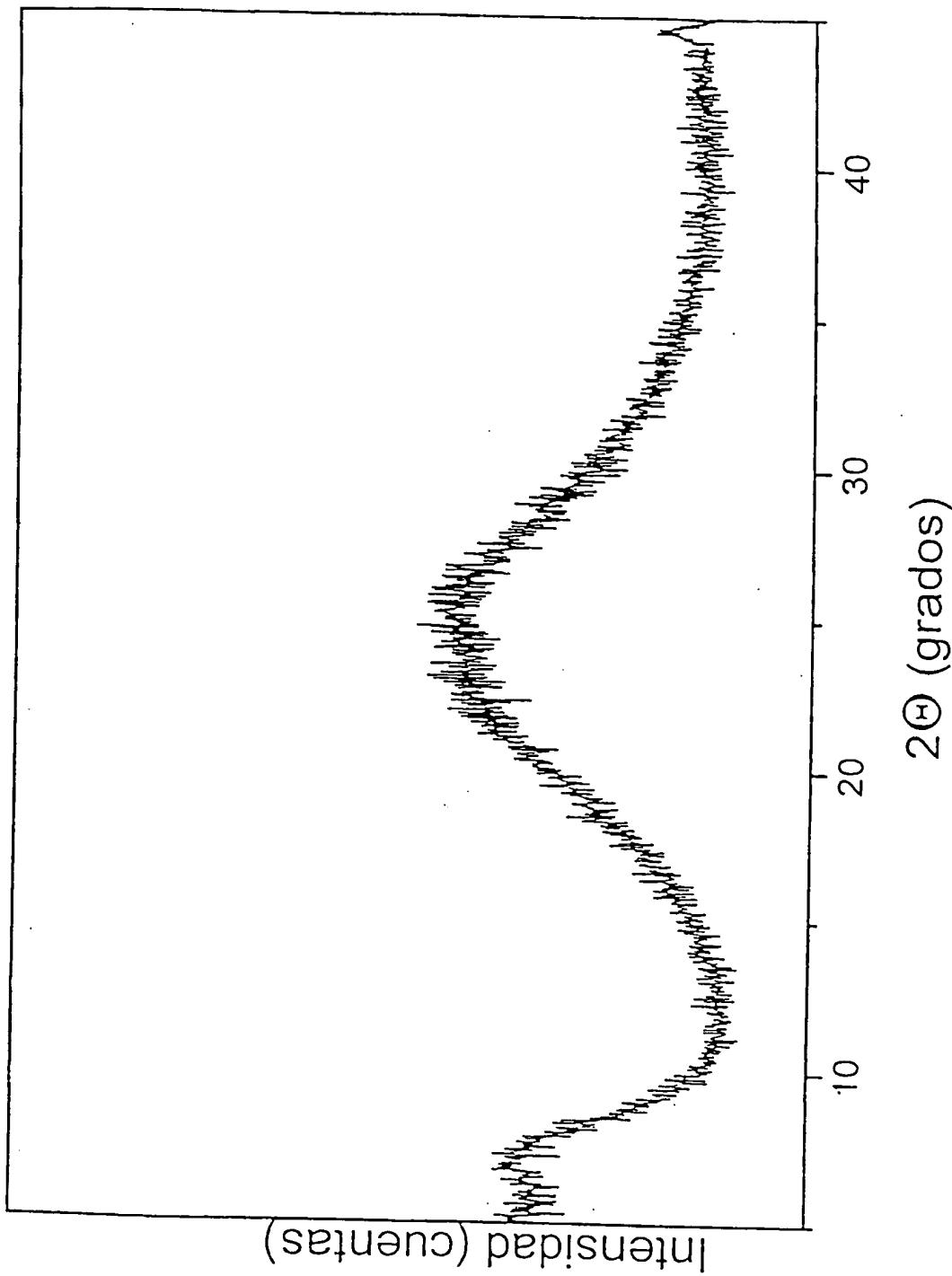
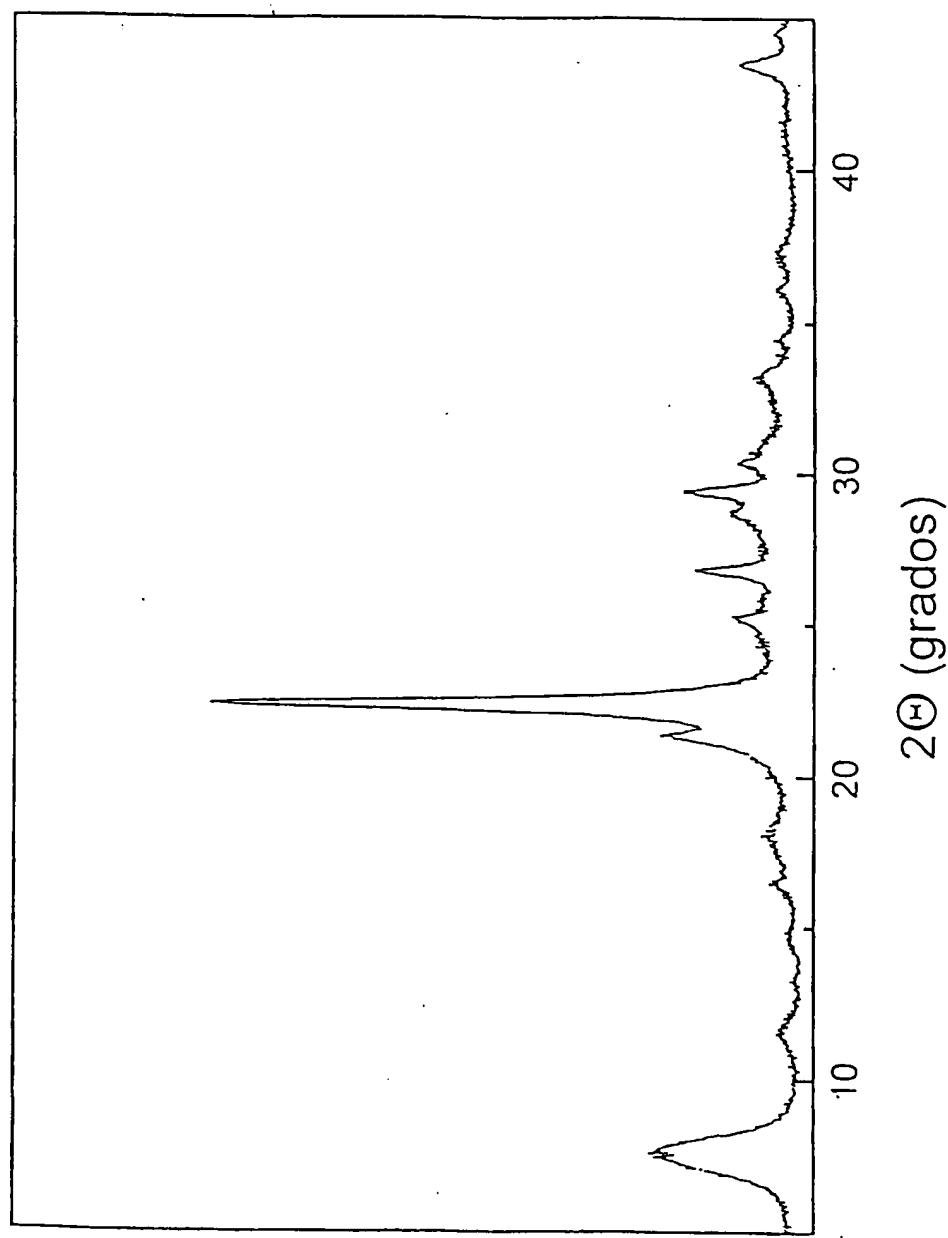


Fig. 9 b



Intensidad (cuentas)

Fig. 10 a

22/24

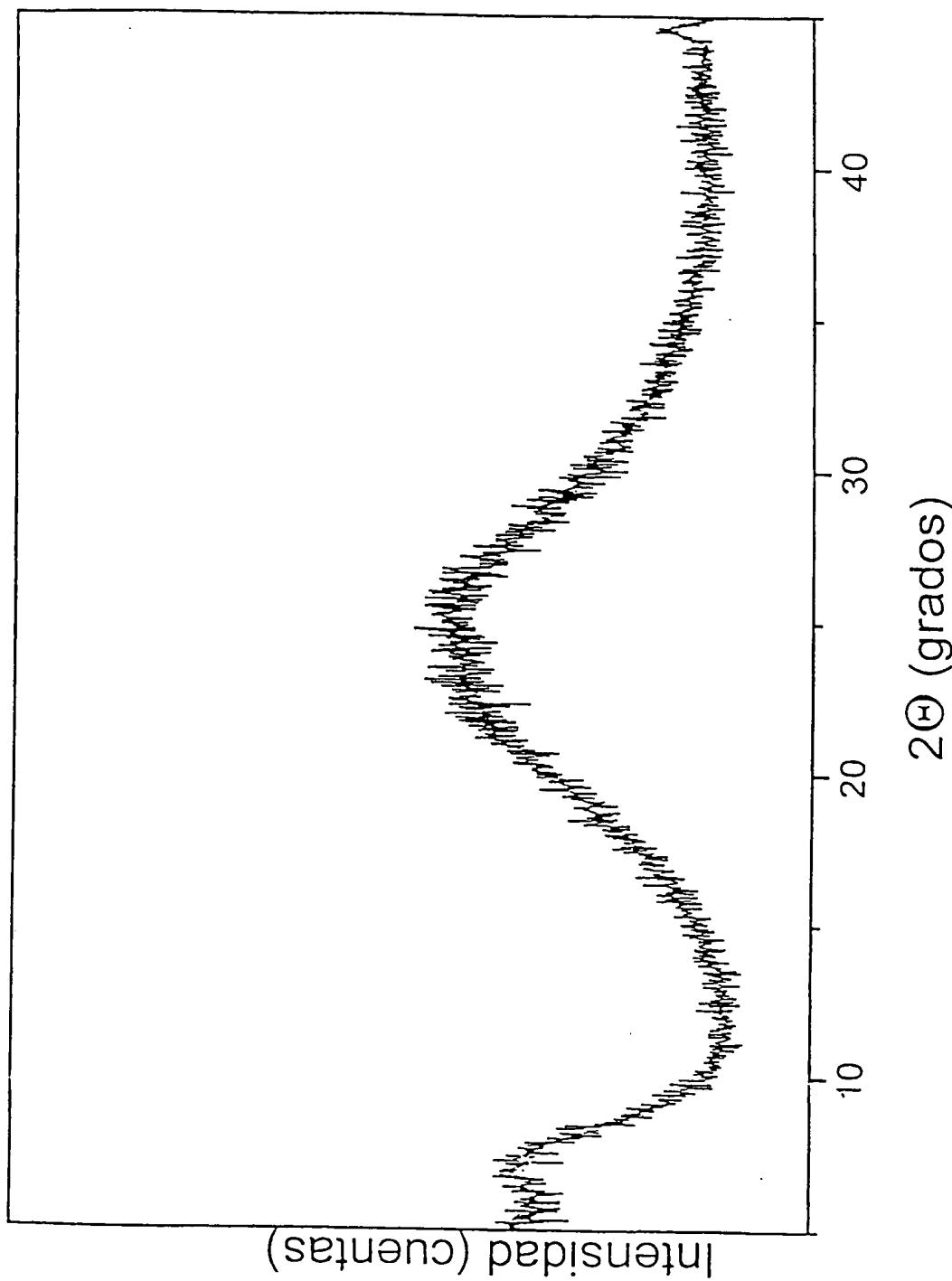


Fig. 10 b

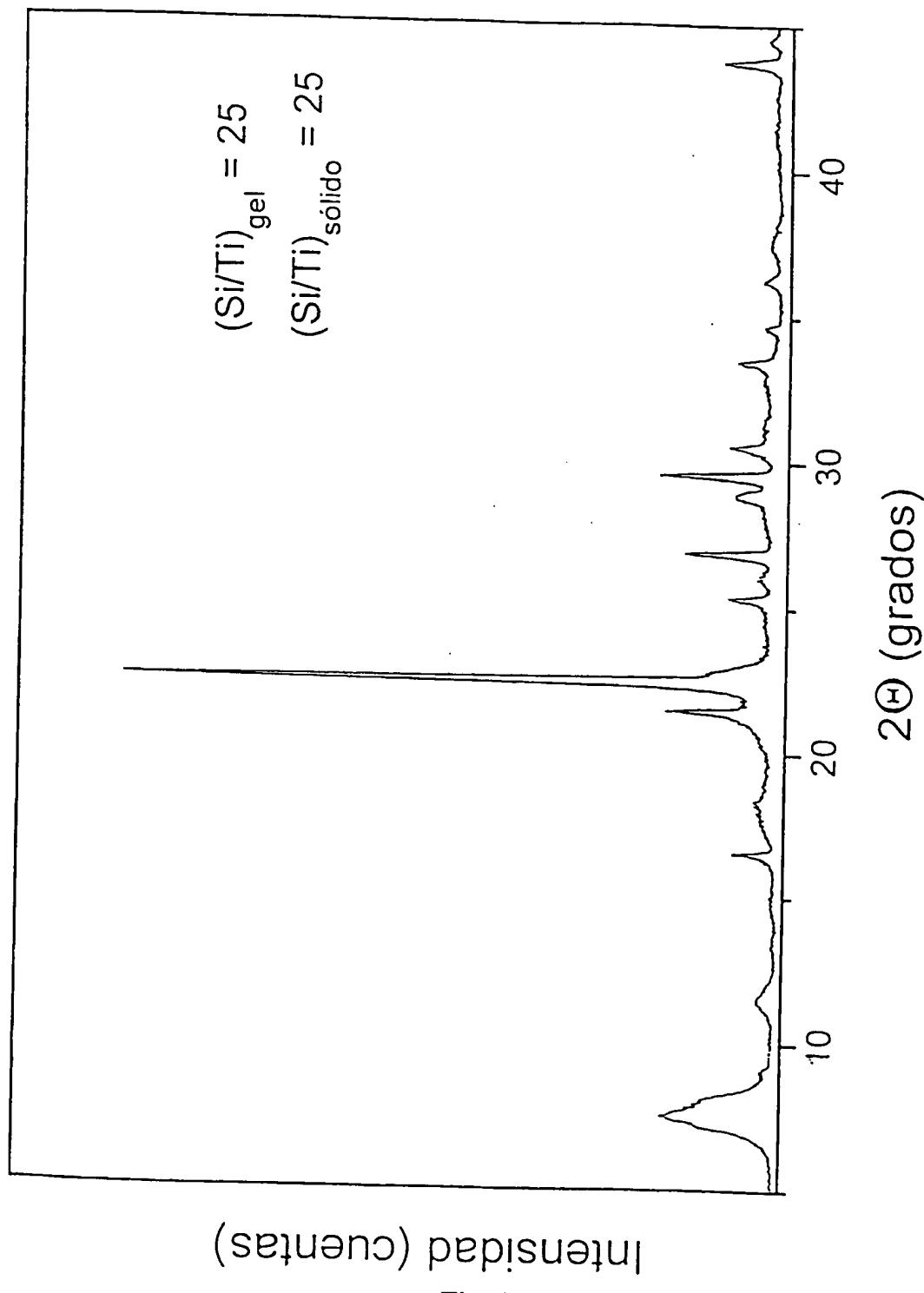
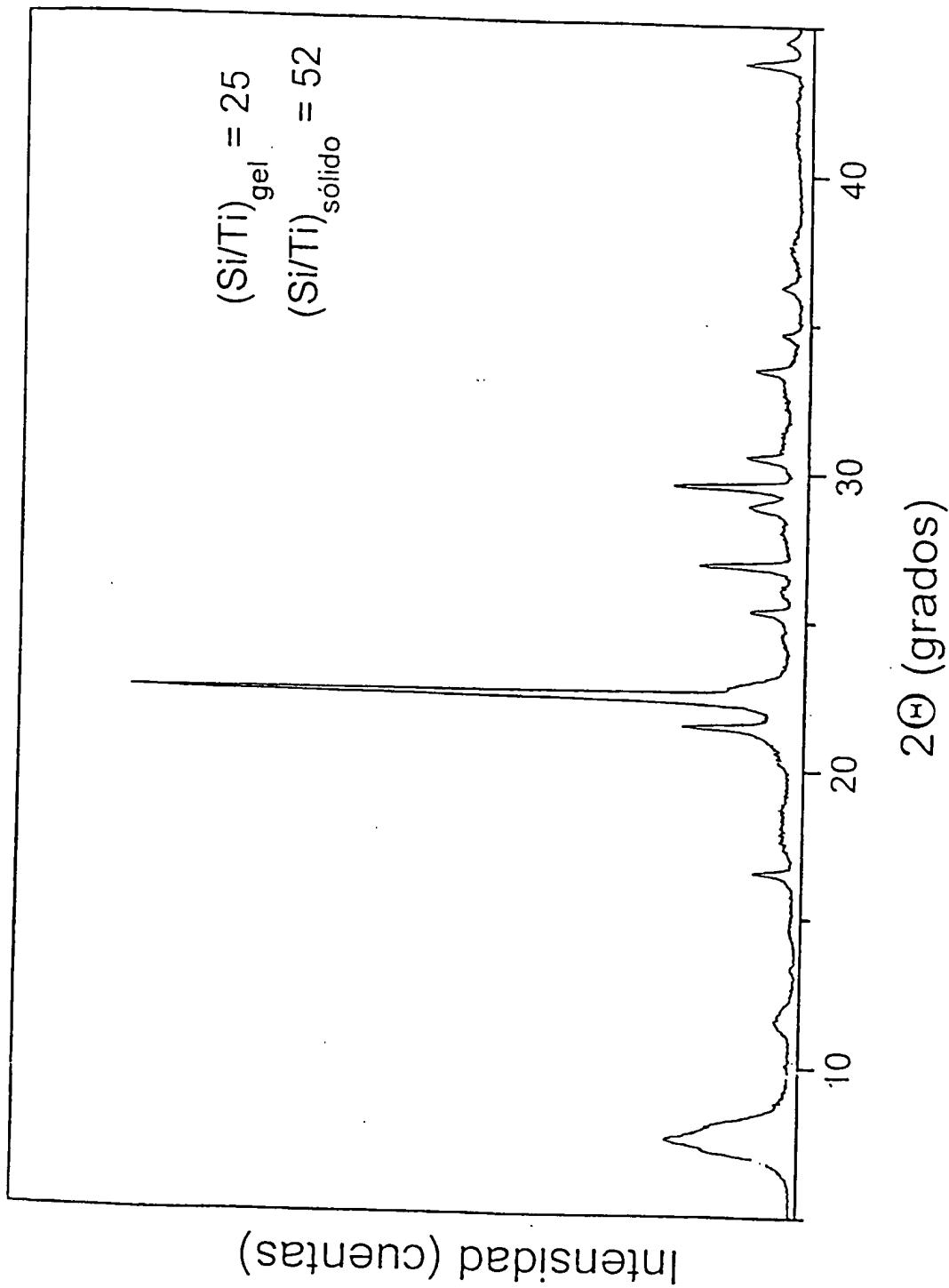


Fig. 11 a

**Fig. 11 b**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 00/00217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER :

IPC 7: C01B 39/48, 39/20, 39/44, 39/26, B01J 29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 137289 A (E.I. DU PONT NEMOURS AND COMPANY) 17.04.1985; page 2, line 10 - page 6, line 28; page 9, lines 23-27	1-3, 10-15, 19-21, 25-30
Y		16-18
X	MOREY, M. et al. A new step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials; preparation and characterization of Ti-MCM-48. Microporous Mater. 1996, Vol. 6, no. 2, pages 99-104, ISSN: 0927-6513	1-3
Y		16-18
X	ZHANG, W. et al. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. Catal. Lett. 1996, Vol. 38, no. 3, pages 261-265; ISSN: 1011-372X	1-3, 10-18, 25-30
P,X	CN 1230518 A (CHINA PETROCHEMICAL CORP.) 06.10.1999 (abstract) World Patent Index (in line) London (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. (issued on 03.11.2000). Issued at Questel/Orbit, Paris (France) DW 200009, access no. 2000-098306 {09}	1-3, 8, 28-30



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
8 November 2000 (08.11.2000)

Date of mailing of the international search report
28 November 2000 (28.11.2000)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Faxsimile No.

S.P.T.O

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P.X	CN 1251823 A (UNIV FUDAN) 03.05.2000 (abstract) World Patent Index (in line) London (Reino Unido): Derwent Publication Ltd (issued on 03.11.2000). Issued at Questel/Orbit, Paris (France) DW 2000038, access no. 2000-432043 {38}	1-3, 5
X	CN 1208718 A (UNIV FUDAN) 24.02.1999 (abstract) World Patent Index (in line) London (Reino Unido): Derwent Publication Ltd (issued on 03.11.2000). Issued at Questel/Orbit, Paris (France) DW 2000038, access no. 1999-313704 {27}	1-3
X	KOYANO, K.A. et al. Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, Vol. 105 (Progress in Zeolite and Microporous Materials, pt.A), pages 93-100; ISSN: 0167-2991	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 00/00217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 137289 A	17.04.1985	AU 3246684 A AU 568400 B JP 60077121 A ZA 8406795 A NZ 209396 A	07.03.1985 24.12.1987 01.05.1987 30.04.1986 06.03.1987
CN 1230518 A	06.10.1999	NONE	
CN 1251823 A	03.05.2000	NONE	
CN 1208718 A	24.02.1999	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 00/00217

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C01B 39/48, 39/20, 39/44, 39/26, B01J 29/04
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 137289 A (E.I. DU PONT NEMOURS AND COMPANY) 17.04.1985; página 2, línea 10 - página 6, línea 28; página 9, líneas 23-27	1-3, 10-15, 19-21, 25-30
Y		16-18
X	MOREY, M. et al. A news step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials; preparation and characterization of Ti-MCM-48. Microporous Mater. 1996, Vol. 6, nº 2, páginas 99-104, ISSN: 0927-6513	1-3
Y		16-18
X	ZHANG, W. et al. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. Catal. Lett. 1996, Vol. 38, nºs. 3,4, páginas 261-265; ISSN: 1011-372X	1-3, 10-18 25-30

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 8 Noviembre 2000 (08.11.2000)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
28 NOV 2000 (28.11.00)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
nº de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado
N. VERA GUTIÉRREZ

nº de teléfono + 34 91 3495475

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES00/00217

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	CN 1230518 A (CHINA PETROCHEMICAL CORP.) 06.10.1999 (resumen) World Patent Index (en línea) Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. (recuperado el 03.11.2000). Recuperado de Questel/Orbit, París (Francia) DW 200009, nº de acceso 2000-098306 [09]	1-3, 8, 28-30
P,X	CN 1251823 A (UNIV FUDAN) 03.05.2000 (resumen) World Patent Index (en línea) Londres (Reino Unido): Derwent Publication Ltd (recuperado el 03.11.2000). Recuperado de Questel/Orbit, Paris (Francia) DW 2000038, nº de acceso 2000-432043 [38]	1-3, 5
X	CN 1208718 A (UNIV FUDAN) 24.02.1999 (resumen) World Patent Index (en línea) Londres (Reino Unido): Derwent Publication Ltd (recuperado el 03.11.2000). Recuperado de Questel/Orbit, Paris (Francia) DW 199727, nº de acceso 1999-313704 [27]	1-3
X	KOYANO, K.A. et al. Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, Vol. 105 (Progress in Zeolite and Microporous Materials, pt.A), páginas 93-100; ISSN: 0167-2991	1-3

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 00/00217

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 137289 A	17.04.1985	AU 3246684 A AU 568400 B JP 60077121 A ZA 8406795 A NZ 209396 A	07.03.1985 24.12.1987 01.05.1987 30.04.1986 06.03.1987
CN 1230518 A	06.10.1999	NINGUNO	
CN 1251823 A	03.05.2000	NINGUNO	
CN 1208718 A	24.02.1999	NINGUNO	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.